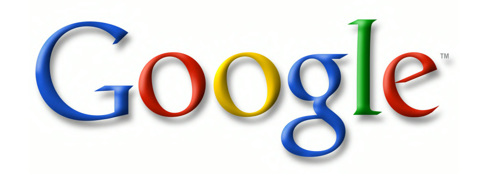










Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,
F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,
J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,
W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,
G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, F. Mauro-Neapel,
D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London,
L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London,
K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London,
Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss
in München.

Dritter Band.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1893.

76555

Inhaltsverzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Referate.

Über schwefelsaures Silberoxydul.

Von

M. Carey Lea.[1]

Aus der Existenz der Verbindungen, welche ich vor einigen Jahren als „lichtempfindliche Silbersalze“[2] (Photosalts) beschrieben habe, folgte notwendig das Vorhandensein von Halogenverbindungen des Silberoxyduls, da dieselben Bestandteile der lichtempfindlichen Salze bildeten. Ähnliche Folgerungen, wenn auch weniger bestimmt, hat man schon seit lange aus der Einwirkung der Lichtstrahlen auf die Halogenverbindungen des Silbers, gezogen. Zwei von ihnen, das Silberchlorid und -bromid, verlieren unter dem Einflufse der Lichtstrahlen vollständig ihre Löslichkeit in Ammoniak, ohne dabei ganz löslich in Salpetersäure zu werden, Eigenschaften, die auf ein Zwischenprodukt zwischen den gewöhnlichen Silberhalogenverbindungen und metallischem Silber hinweisen. Während der letzten zehn bis zwölf Jahre habe ich zahlreiche Versuche angestellt, um diese niederen Verbindungen des Silbers zu isolieren und zu dem Silberoxydul zu gelangen, dessen Existenz mir eine notwendige Folge seiner Halogenverbindungen zu sein schien. Vor ungefähr acht Jahren erhielt ich einen Körper, der alle Eigenschaften zeigte, die man von einer Verbindung Ag_2Cl erwarten durfte; eine gröfsere Anzahl von Analysen schien diese Ansicht zu bestätigen. Nichtsdestoweniger zögerte ich, eine Beschreibung der Verbindung zu veröffentlichen, da ich nicht ganz sicher war, ob es sich nicht doch um eine Mischung handelte, zumal die Übereinstimmung der für Silber und Chlor gefundenen Werte mit der Theorie darüber keinen genügenden Aufschlufs giebt. Seitdem hat M. Guntz ein Silberchlorür beschrieben, das er durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Silberfluorür erhielt; aus dem Chlorür gewann er dann das Silberoxydul. Bis jetzt ist jedoch noch keine Verbindung des Silberoxyduls mit einer Sauerstoffsäure bekannt; es ist mir gelungen, eine solche darzustellen: ein Doppelsalz von einem Molekül Silberoxydulsulfat mit einem Molekül Silberoxydsulfat. Das neue Salz hat eine schwach hellbraune Farbe und ist von einer für seine Zusammensetzung sehr beachtenswerten

---

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Rosenheim.

[2] *Amer. J. sc. and arts (Sill.)*. **33**, Mai u. Juni 1887.

Beständigkeit. Es zeigt weder besondere Neigung, sich zu oxydieren, noch sich zu reduzieren. Von Salpetersäure, aufser von ganz konzentrierter, wird es nur wenig angegriffen. Eine Säure vom spez. Gewicht 1.42, in grofsem Überschusse angewandt, löst es allerdings nach einigen Tagen vollständig auf, hat aber bei zwei- bis dreifacher Verdünnung mit Wasser eine so geringe Einwirkung, dafs man in ihr ein gutes Mittel zur Reinigung des Körpers hat. Andererseits reagiert Eisenoxydulsulfat, welches doch Silberoxydsulfat augenblicklich reduziert, selbst nach mehreren Tagen nicht im geringsten mit der neuen Verbindung. Konzentrierte Schwefelsäure zeigt selbst in der Hitze keine Einwirkung. Man hätte erwarten sollen, dafs bei Behandlung mit der Säure das Silberoxydulsulfat allmählich Sauerstoff aufnehmen und in das Oxydsulfat übergehen würde; es zeigte sich jedoch, dafs eine Probe, die, in einer Flasche mit unverdünnter Schwefelsäure in grofsem Überschusse überschichtet, zehn Stunden in kochendem Wasser digeriert war, nicht im geringsten verändert wurde.

Weiterhin zeigte sich die Beständigkeit des Körpers in seiner Widerstandsfähigkeit gegen Hitze. Dieselbe bringt eine recht merkwürdige Farbenveränderung hervor: Die Terracotta- oder tief braune Farbe der feuchten Substanz geht beim Trocknen über 100° in ein blasses Lila, bei 165—170° alsdann ins Graue und bei höherem Erhitzen in eine gelblich grüne Farbe über. Beträchtlich über die Rotglut erhitzt nimmt die Verbindung eine schöne rubinrote Farbe an. Beim Erkalten wird dies Rot zuerst beinahe schwarz, dann aber wieder heller und geht bei vollständiger Abkühlung in ein helles Olivengrün über. Dieser Farbenwechsel wiederholt sich, so oft der Körper erhitzt und wieder abgekühlt wird; dabei wird, selbst bei schwacher Rotglut, keine Schwefelsäure ausgetrieben.

Ich habe in einer früheren Mitteilung erwähnt, dafs bei der Reduktion von Silbernitrat durch Lösungen von phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure oder durch angesäuerte Lösungen ihrer Alkalisalze vorübergehende Färbungen auftreten, die auf die Anwesenheit einer Art des allotropischen Silbers hinzuweisen scheinen. Seit dieser Veröffentlichung wurde die Reaktion weiter untersucht, und es zeigte sich, dafs bei der Behandlung des Silbersalzes mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung von unterphosphorigsaurem Alkali das Ergebnis ein vollständig anderes war, als unter anderen

Umständen. Die Schwefelsäure reagierte nicht allein insofern, als sie die unterphosphorige Säure in Freiheit setzte, sondern wirkte auch direkt unter Bildung eines Doppelsulfates auf das Silber ein.

Es besteht hier eine, wenn auch nicht vollständige, so doch immerhin bemerkenswerte Analogie zwischen dem eben beschriebenen Körper und den lichtempfindlichen Silbersalzen. Die Halogenverbindungen des Silberoxyduls sind sehr unbeständige Körper und werden erst in Verbindung mit den normalen Halogenverbindungen beständiger. Ebenso wird das Oxydulsulfat, dessen Existenzfähigkeit in freiem Zustande unbekannt ist, in Verbindung mit dem Oxydsulfat ganz beständig. Dagegen erleidet diese Analogie darin eine Einschränkung, dafs die letztere Verbindung sich in ganz bestimmten Proportionen bildet, während dies bei den Halogenverbindungen nicht der Fall zu sein scheint.

Der neue Körper bildet sich also bei der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefelsäure und unterphosphoriger Säure auf ein Silbersalz. Unterphosphorige Säure allein reagiert nur sehr gering gegen schon gefälltes Silbersulfat. Anders verhält sich das, sowie das Silbersulfat in Gegenwart von unterphosphoriger Säure sich bildet.

Man kann verschiedene Silbersalze auwenden; ich habe Versuche mit dem Nitrat, Phosphat und Carbonat gemacht; doch scheint das letzte am geeignetsten zu sein, da, abgesehen von anderen Gründen, die Reaktion mit dem Nitrate zu stürmisch, die mit dem Phosphate zu langsam verläuft.

Eine gewogene Menge Silbernitrat wird mit einem Überschusse von Alkalicarbonat gefällt und der Niederschlag ausgewaschen. Das Carbonat mufs ebenso wie alle zur Verwendung kommenden Reagentien vollständig chlorfrei sein, da sonst das Reaktionsprodukt mit Chlorsilber, welches man später nicht mehr entfernen kann, verunreinigt wird. Das Silbercarbonat wird alsdann mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung eines Alkalihypophosphites behandelt. Alle unterphosphorigsauren Alkalisalze des Handels enthalten nicht unbedeutende Mengen von Chlor; um diese zu entfernen, versetzt man am besten die Lösung des Salzes mit etwas Silbernitrat, läfst unter wiederholtem Umrühren vierundzwanzig Stunden stehen und filtriert dann. Mit der filtrierten Lösung, die mit Schwefelsäure angesäuert wird, übergiefst man unter fortgesetztem Umrühren das feuchte Silbercarbonat. Die Reaktion ist in zwanzig bis fünfundzwanzig Minuten beendet, sowie sich ein blau-schwarzes

Häutchen von reduziertem Silber an der Oberfläche zeigt. Alsdann wird eine weitergehende Reaktion durch Neutralisation der Flüssigkeit mit Alkalicarbonat verhindert. Der Niederschlag wird zunächst durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen, wobei natürlich nur ganz reines destilliertes Wasser anzuwenden ist.

Die geeignetsten Mengenverhältnisse sind folgende: 40 g Silbernitrat werden mit einem Überschusse von Alkalicarbonat gefällt. 100 g unterphosphorigsaures Natron in 650 ccm Wasser gelöst, mit etwas Silbernitrat behandelt und nach dem Abfiltrieren mit 4 ccm Schwefelsäure angesäuert, werden über das Silbercarbonat gegossen. Nach einigen Minuten werden noch sechs weitere Kubikzentimeter Schwefelsäure, die etwas mit Wasser verdünnt sind, nach und nach zugefügt. Bei Zusatz dieser zweiten Menge Schwefelsäure erscheint zuerst die charakteristische rotbraune Farbe der Verbindung.

Man kann diese Vorschrift variieren und zur Fällung einfachsaures, phosphorsaures Natrium (natürlich ganz chlorfreies) an Stelle des Alkalicarbonates anwenden. Die Reaktion verläuft dann viel langsamer, in ungefähr 24 Stunden. Auch Silbernitrat selbst kann angewendet werden; dann verläuft jedoch die Reaktion sehr stürmisch, und die Ausbeute wird schlecht.

Man mufs das Rohprodukt, auf welchem Wege es auch gewonnen ist, mit Salpetersäure reinigen. Man verdünnt eine Säure 1.42 mit der dreifachen Menge Wassers und fügt davon ungefähr das doppelte Volumen zu dem Niederschlage und dem beim Dekantieren zurückgebliebenen Wasser. Nach einiger Zeit braust die Mischung auf, ohne dafs eine Erwärmung eintritt. Nach drei- bis vierstündigem Stehen wird die Lösung abgegossen und der Niederschlag ausgewaschen.

Die Behandlung mit Säure wird dreimal wiederholt; das erste Mal wird ziemlich viel Silber ausgelaugt, das zweite Mal geht wenig und das dritte Mal nur eine Spur fort. Jedesmal läfst man die Säure drei bis vier Stunden wirken. Alsdann wäscht man den Körper durch Übergiefsen mit grofsen Mengen kochenden Wassers aus, ein Verfahren, das man vier oder fünfmal wiederholt, wobei man das Gefäfs (aufser beim ersten Male) mehrere Stunden auf dem Wasserbade auf 100° erhitzt.

Das erhaltene Produkt trocknet man entweder an der Luft, oder, wenn man es analysieren will, bei 100°. Es ist ein hellbraunes, luftbeständiges Pulver, das bei andauerndem Erhitzen auf 160° eine violette Farbe annimmt. Befeuchtet man es mit Wasser, so

vernimmt man eigentümlicherweise ein scharfes zischendes Geräusch, eine Erscheinung, die man in gleicher Stärke bei der lufttrockenen Substanz wie bei der in höherer Temperatur getrockneten beobachten kann.

Die Ausbeute an reiner Substanz ist ungefähr die Hälfte des angewendeten Silbernitrates.

Arbeitet man nach der eben beschriebenen Methode und mit den angegebenen Mengenverhältnissen, so erhält man nach meiner Erfahrung die besten Ausbeuten; jedoch entsteht der Körper auch unter einer Reihe anderer Bedingungen. Überhaupt scheint er sich überall dort in gröfserer oder geringerer Menge zu bilden, wo ein Silbersalz mit einer schwefelsauren Lösung eines unterphosphorigsauren Alkalisalzes in Berührung kommt. Er erscheint oft ganz geschwärzt von reduziertem Silber: doch bleibt bei der Behandlung eines solchen ganz schwarzen Niederschlages, den man als reines metallisches Silber ansprechen möchte, mit Salpetersäure der hellbraune Rückstand von Doppelsulfat. Hier zeigt sich wieder eine Analogie mit den „lichtempfindlichen Salzen“: denn oft wird die schwärzliche Masse, die neben metallischem Silber eine Mischung oder Verbindung von Silberchloriden enthält, durch Behandlung mit Salpetersäure in hell purpurfarbene oder rosa lichtempfindliche Chloride verwandelt.

Alle Darstellungen des neuen Körpers enthielten geringe Mengen von Phosphorsäure, die nicht entfernt werden konnten. Als Phosphorsäureanhydrid berechnet, waren es etwas mehr als 2%. Drei Bestimmungen ergaben:

2.30%, 2.09%, 2.18%, Mittel: 2.19%.

Die Säure ist offenbar an Silber gebunden und als Silberphosphat untrennbar mit dem Doppelsulfat vereinigt. Wäre es nicht so fest gebunden, so müfste es, falls es normales Phosphat wäre, bei der dreimaligen Behandlung der Substanz mit Schwefelsäure herausgelöst sein, und falls es als Oxydulphosphat vorhanden wäre zu Oxydsulfat oxydiert und dann, (vorausgesetzt, dafs es nicht gebunden ist) aufgelöst sein.

Weiterhin wurde versucht, das Phosphat durch zehnstündige Behandlung der Substanz mit Schwefelsäure bei 100° zu entfernen; der Körper wurde dann oft mit kochendem, destilliertem Wasser ausgewaschen, in der Hoffnung, so das Sulfat, das sich aus dem Phosphat gebildet hätte, auszulaugen. Es ist kaum glaublich, dafs das Silberphosphat dieser Einwirkung widerstehen sollte; die quantitative

Bestimmung zeigte jedoch, dafs der Phosphorsäuregehalt nicht einmal abgenommen hatte.

Es wurden noch andere Darstellungsmethoden versucht, in der Hoffnung, den Körper frei von Phosphat zu erhalten; doch ohne gutes Resultat.

Möglicherweise ist das Silberphosphat in bestimmten Mengenverhältnissen in dem Körper vorhanden, eine Ansicht, die durch die annähernde Konstanz der Zusammensetzung an Wahrscheinlichkeit gewinnt; doch würde man dann zur Annahme eines sehr grofsen Moleküles gezwungen sein.

Annalysen.

A. Substanz erhalten aus Silberkarbonat und bei 100° getrocknet.

	(1)	(2)	Mittel
Ag	76.13	76.75	76.44
O	3.29		3.29
P_2O_5	2.30	2.09	2.19
SO_3	16.19	16.47	16.33
Wasser	1.78		1.78
	99.69		100.03

B. Substanz erhalten bei verschiedenen anderen Darstellungsarten; viel weniger verläfslich.

Ag	P_2O_5	SO_3	O
{78.59			3.93
{78.45			3.69
77.16			3.61
75.43	2.18	15.61	3.29
75.46			3.25
75.35	1.77		
Mittel: 76.74			Mittel: 3.55

Die Phosphorsäure und Schwefelsäurebestimmung stehen neben den zugehörigen Silberbestimmungen; die Sauerstoffbestimmungen wurden in besonderen Portionen ausgeführt.

Die einfachste Erklärung dieser Resultate ist die, dafs hier ein Doppelsulfat von Silberoxyd und Silberoxydul vorliegt, in dem ein Teil der Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt ist. Die Phosphorsäuremenge scheint beinahe konstant zu sein; drei übereinstimmende Analysen ergaben 2.09, 2.30 und 2.18, im Mittel 2.19%. Dieses Verhältnis findet seinen Ausdruck in der Formel:

$$7(Ag_4SO_4Ag_2SO_4H_2O) + Ag_6PO_4Ag_3PO_4.$$

Die für diese Formel berechneten Zahlen stimmen folgendermaſsen mit den gefundenen Werten:

	Berechnet	Gefunden (Mittel)
Ag	76.79	76.44
SO_3	15.67	16.33
P_2O_5	1.98	2.19
O	3.80	3.29
H_2O	1.76	1.78
	100	100.03

Die Gröſse des Moleküls ist eine Folge der verhältnismäſsig geringen Menge von P_2O_5, und es erscheint daher zweckmäſsig, wenn auch die für Phosphorsäureanhydrid erhaltenen Werte konstant sind, den Körper als ein Doppelsulfat anzusprechen, in dem die Schwefelsäure teilweise durch Phosphorsäure vertretbar ist. Betrachtet man das Silberphosphat als zufällige Beimengung, so gestaltet sich die Formel einfach: Ag_4SO_4, Ag_2SO_4, H_2O.

Umsetzungen: Die Reaktionsweise der Ätzalkalien gegen die Substanz bestätigt die oben gezogenen Schlüsse und bringt einen weiteren Beweis für ihre groſse Beständigkeit.

Versetzt man das Doppelsalz mit einem Überschusse von verdünnter Ätznatronlösung, so wird es schwarz, indem es in ein Gemisch von tief schwarzem Silberoxydul und Silberoxyd übergeführt wird. Diese Reaktion verläuft viel langsamer, als mit einem Oxydsalze; gieſst man schon nach zehn bis fünfzehn Minuten das Alkali vom Niederschlage ab, so findet man, selbst wenn man während der Reaktion erhitzt hat, nach Behandlung des Niederschlages mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure einen beträchtlichen Rückstand von unangegriffenem, rot-braunem Doppelsalz.

Bei fortgesetzter Behandlung mit Ätznatron (aus metallischem Natrium dargestellt, gewöhnlich ganz chlorfrei) erhält man eine vollständige Umsetzung.

Das so gefällte Oxyd wurde bei 160—170° getrocknet, gewogen und dann geglüht. Fünf Sauerstoffbestimmungen von fünf verschiedenen Darstellungen ergaben 4.73, 4.63, 4.24, 4.19 und 4.17% Sauerstoff, während ein Salz von der oben beschriebenen Zusammensetzung ein Gemisch von je einem Molekül Oxydul und Oxyd mit einem Sauerstoffgehalt von 4.68% ergeben sollte. Es ergiebt sich also:

	Mittel aus 5 Bestimmungen	Berechnet
Sauerstoff in Prozenten	4.39	4.68

Viel leichter wird das Doppelsalz durch Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder selbst durch Alkalichloride oder -bromide umgesetzt. Es wird dabei sofort schwarz; der als Oxydulsulfat vorhandene Bestandteil geht in schwarzes Chlorür, bezüglich Bromür über, die infolge ihrer aufserordentlichen Unbeständigkeit sich in Metall und gewöhnliches Halogensalz umlagern. Sie halten selten länger, meistens aber viel kürzer als ein bis zwei Stunden als Oxydulverbindungen. Die Umlagerung vollzieht sich oft sehr schnell und läfst sich leicht an der Farbenveränderung beobachten, da die schwarze Farbe der Oxydulverbindung in die graue eines Gemisches von metallischem Silber mit der gewöhnlichen Halogenverbindung über geht. Das Bromür scheint etwas beständiger zu sein als das Chlorür.

Die Unbeständigkeit der Verbindung verhindert ihre Analyse zwar nicht, da beide Umsetzungsprodukte unlöslich sind, erschwert sie aber einigermafsen, da frisch gebildete Silberhalogenverbindungen gern durch das Filter laufen. Bisweilen hat es wirklich den Anschein, als ob Chlorsilber spurenweise kurze Zeit mit gelber Farbe in Wasser löslich wäre. Das Auftreten dieser gelben Färbung ist vielleicht das erste Anzeichen für die Zersetzung des Silberchlorürs.

Der Körper wurde zweimal analysiert: einmal eine Substanz, die durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf das braune Salz erhalten war; sie enthielt 81.79% Silber; dann ein durch Umsetzung mittelst Chlornatrium erhaltener Körper; er enthielt 81.93%.

Eine Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung mufste bei der Umsetzung in Chlorid eine Mischung ergeben, in der zwei Drittel des Silbers als Chlorür und ein Drittel als Chlorid gebunden sein mufsten.

Wir erhalten also:

	Gefunden		Mittel	Berechnet
Silber in	1.	2.		
Prozenten	81.79	81.93	81.86	82.35.

ein hinlänglich genaues Resultat, um die bezeichnete Konstitution zu bestätigen.

Bei der Umsetzung des braunen Salzes mit verdünnter Bromwasserstoffsäure oder einem Alkalibromide wurde ein entsprechendes Resultat erhalten. Bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure bildete sich ein Gemisch der Bromide, das 66.06% Silber enthielt.

Eine vollständiger Überblick über alle Reaktionen, die ich ausgeführt habe, lassen darauf schliefsen, dafs die Einwirkung von Schwefelsäure und unterphosphorigsaurem Natrium nicht direkt die Bildung des beschriebenen Doppelsalzes veranlafst, sondern dafs das Oxydulsalz im Überschusse, oft in grofsem Überschufs entsteht, dafs aber dann die Salpetersäure diesen Überschufs oxydiert, da sie im stande ist, zwar das freie Oxydulsalz, aber nicht das mit Oxydsalz verbundene anzugreifen, da es auf diese Weise widerstandsfähig gemacht ist. Hieraus folgt, dafs, welches auch die ursprünglichen Mengenverhältnisse der beiden Salze waren, die Behandlung mit Salpetersäure eine Verbindung von je einem Molekül hervorbringt. Wäre es möglich, diese Reaktion zu kontrollieren, so könnte man wahrscheinlich das Oxydulsulfat erhalten; aber die Einwirkung des Hypophosphites ist eine so starke, dafs die Reaktion weiter geht und reduziertes Silber sich bildet, bei dessen Entfernung mittelst Salpetersäure das Doppelsalz entsteht. Diese Annahme findet ihre Bestätigung in der Thatsache, dafs die Behandlung mit Salpetersäure die dunkle Terracottafarbe des ursprünglichen Produktes stark abschwächt. Könnte man diese Schwierigkeiten überwinden, so würde es wohl gelingen, ein freies Silberoxydulsalz zu erhalten.

— — — —

Ich habe berechtigten Grund, anzunehmen, dafs noch zahlreiche andere Verbindungen des Silberoxyduls mit Sauerstoffsäuren existenzfähig sind. Man kann diese Körper nicht erhalten, indem man die normalen Salze mit unterphosphoriger Säure oder ihrem Natriumsalze behandelt; aber sie entstehen wahrscheinlich, sobald die normalen Salze in Gegenwart von Natriumhypophosphit sich erst bilden. Fügt man zu dem letztgenannten Salze die Lösung eines Salzes, das Silbernitrat fällt, und dann weiterhin Silbernitrat selbst, so erhält man bei häufigem Umrühren nach einigen Stunden Körper, die offenbar Silberoxydulverbindungen enthalten. Leider reagieren diese Körper aber gegen Salpetersäure, und man hat demgemäfs kein Mittel, sie zu reinigen und mit Sicherheit ihre Natur festzustellen.

Löst man zitronensaures und unterphosphorigsaures Natron zusammen auf und fügt, nach Zusatz von wenig Silbernitrat, zur Entfernung der Chloride und nach der Filtration eine gröfsere Menge des Silbersalzes hinzu, so erhält man einen Niederschlag, der nach einiger Zeit offenbar verunreinigtes Silberoxydulcitrat

enthält. Bringt man etwas von dem Niederschlage in eine grofse Menge schwach ammoniakalischen Wassers (fünf bis sechs Tropfen auf 100 ccm), so erhält man eine schöne rosa-rote Lösung.

Die meisten Sauerstoffsalze des Silbers werden am Lichte schwarz. In einer früheren Veröffentlichung im *Amer. J. sc. and sc. and arts* (*Sill.*), Juli 1887, führte ich an, dafs dünne Schichten der Salze dem Lichte exponiert und nachher, mit verdünnter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure behandelt, in Chlorür oder Bromür überzugehen scheinen und schlofs daraus, dafs Sauerstoffsalze des Silberoxyduls existieren und sich durch die Wirkung des Lichtes auf die Oxydsalze bilden. Jetzt glaube ich, die Existenz des Silberoxydulsulfates bewiesen und es sehr wahrscheinlich gemacht zu haben, dafs viele andere Oxydulsalze sowohl durch die Wirkung der Lichtstrahlen, wie auf rein chemischem Wege erhalten werden können. Es ist möglich, dafs es uns gelingen wird, später einige dieser Verbindungen rein zu erhalten.

Über die Molekularvolumina gelöster Alkali-Salze und Säuren, und deren Beziehungen zu dem Atomvolumen der Elemente.

Von

J. Traube.

Die kinetischen Vorstellungen, deren Anwendung sich auf dem Gebiete der Gase so ungemein fruchtbar erwiesen hat, werden erst dann mit einiger Aussicht auf Erfolg auf das Gebiet der Lösungen übertragen werden können, wenn es gelungen ist, die drei Begriffe Molekulargewicht, Molekularvolumen und Geschwindigkeit der Molekeln sowohl für das Lösungsmittel, wie den gelösten Stoff einer quantitativen Messung zugänglich zu machen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in Lösung befindlicher Stoffe wurde uns durch die Anwendung der Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethode ermöglicht; auch die Feststellung der molekularen Geschwindigkeit ist, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, durch das Leitvermögen bewirkt worden; Versuche, das Molekularvolumen gelöster Stoffe zu bestimmen, wurden endlich von Nicol[1] und C. Schmidt[2] ausgeführt; aber es mufste hier erst der Nachweis geführt werden, dafs zwischen den Werten des zunächst hypothetischen Molekularvolumens und der Jonisation[3] sehr nahe Beziehungen bestanden, um zu zeigen, dafs es sich hier bezw. der von Nicol-Schmidt berechneten Werte (soweit verdünnte Lösungen und krystallwasserfeie Salze in Betracht kommen) in der That um die wahren Molekularvolumina handelt.

Diesen Nachweis, glaube ich, soeben in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2524 (1892), geführt zu haben. Ich werde daher in meinen folgenden Ausführungen auf jene Arbeit wiederholt Bezug nehmen können.

Die Berechnung der Molekularvolumina geschah, soweit die gelösten Substanzmengen nach Gewichtsprozenten angegeben sind, nach der folgenden einfachen Formel (siehe Schmidt):

$$v_m = \frac{M + nm}{d} - \frac{nm}{\delta}$$

[1] Nicol, *Phil. Mag.* [5] **16**, 121 (1883) u. **18**, 179 (1884).

[2] C. Schmidt, *Wiener Sitz.-Ber.* [IIb.] **99**, 51 (1890).

[3] J. Traube, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2989 (1892). Siehe dort meine Anschauungen über das Wesen der Jonisation und elektrolytischen Dissoziation.

Hier bezeichnen M und m das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bezw. Lösungsmittels in Grammen, n ist die auf eine Molekel des gelösten Stoffes vorhandene Anzahl von Molekeln des Lösungsmittels; d und δ bezeichnen das spezifische Gewicht der Lösung bezw. des Lösungsmittels bei gleicher Temperatur. $\frac{M + nm}{d}$ ist demnach das Volumen, welches von einer Molekel des gelösten Stoffes plus der dazu gehörigen Menge des Lösungsmittels = nm eingenommen wird; wird von diesem Volumen das Volumen der zugehörigen Menge des Lösungsmittels $= \frac{nm}{\delta}$ subtrahiert, so erhalten wir das Molekularvolumen des gelösten Stoffes $= v_m$ in Kubikzentimetern.

Hier wird die Voraussetzung gemacht, dafs das Lösungsmittel in der Lösung denselben Raum einnimmt, wie im homogenen Zustande.

In der bereits erwähnten Abhandlung wurde jedoch von mir der Beweis erbracht, dafs für hinlänglich verdünnte Lösungen jene Voraussetzung berechtigt ist. Ich wies darauf hin, dafs die Gröfse jener Molekularvolumina nur von dem Jonisations-Zustande des gelösten Stoffes, bezw. Lösungsmittels, abhängig sei; da aber in hinlänglich verdünnten Lösungen der Jonisationszustand des Lösungsmittels gleich gesetzt werden kann demjenigen des homogenen Lösungsmittels, so lag kein Grund vor zu der Annahme, dafs in verdünnten Lösungen das Lösungsmittel einen anderen Raum einnimmt, als im homogenen Zustande; die Veränderung des berechneten Molekularvolumens mit wachsender Verdünnung war hier ausschliefslich zurückzuführen auf die Dissoziation, bezw. Jonisation der Molekularkomplexe und Molekeln des in Lösung befindlichen Stoffes.

In folgenden Tabellen habe ich die meisten der von mir berechneten Werte des Molekularvolumens $= v_m$ zunächst für die Kalium-, Natrium-, Lithium-, Ammoniumsalze und freien Säuren zusammengestellt. p bezeichnet die gelösten Gewichtsprozente. Der Raumersparnis wegen verzichtete ich auf die Veröffentlichung der spezifischen Gewichte, dagegen findet sich in jedem Falle der Name des Beobachters angegeben, so dafs man mit Hülfe der am Schlusse der Arbeit veröffentlichten Litteratur leicht die zugehörigen spezifischen Gewichte wird finden können. Die Werte für die festen Salze (= 100%ige Lösung) wurden soweit als möglich den besonders zuverlässigen Angaben von RETGERS[1] entlehnt, die übrigen aus den

[1] Die betreffenden Werte sind mit dem Buchstaben R bezeichnet.

in LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen veröffentlichten Mittelwerten der spezifischen Gewichte berechnet. Die Molekulargewichte m wurden auf Grund der neuesten Angaben festgestellt.

Wie schon SCHMIDT hervorhebt, werden die Werte v_m sehr wesentlich beeinflufst durch Fehler in der spezifischen Gewichtsbestimmung; häufig finden sich aber Abweichungen bei verschiedenen Beobachtern schon in der dritten, ja selbst zweiten Dezimale. Die Fehler im Molekularvolumen können in diesen Fällen 10 bis 20 Einheiten desselben betragen. Ich habe daher bei der Auswahl der betreffenden Werte mit gröfster Vorsicht verfahren, und nur in einigen interessanten Fällen, wo zuverlässige Bestimmungen leider nicht vorlagen, habe ich auch weniger sichere Werte veröffentlicht, werde aber mit dem nötigen Vorbehalt darauf zurückkommen.[1]

Von der Benutzung extrapolierter Werte der spezifischen Gewichte, wie solche GERLACH in seinen Zusammenstellungen häufig vorgenommen, glaubte ich völlig absehen zu sollen, da das folgende Beispiel zeigt, zu welchen Fehlern derartige Extrapolationen führen können.

KREMERS hat für Kaliumbichromat-Lösungen von 5.731 und 11.583 Gewichtsprozent die spezifischen Gewichte bestimmt. Die Werte v_m berechnen sich hiernach = 94.5, bezw. 96.0 bei 19.5°. GERLACH giebt nun die folgenden, auf Grund jener beiden Werte berechneten spezifischen Gewichte:

$K_2Cr_2O_7$

p	s	v_m
1	1.007	89.8
2	1.015	76.9
3	1.022	83.2
5	1.037	84.2
10	1.073	94.2
15	1.110	190.0.

Da die wahren Werte v_m sämtlich etwa zwischen 92 und 98 liegen, so zeigen die berechneten Werte, wie fehlerhaft in diesen

[1] Insbesondere mufste ich im allgemeinen absehen von den zahlreichen von FRANZ veröffentlichten — leider — in GERLACHS Tabellen aufgenommenen und vielfach benutzten Werten des spezifischen Gewichts. Diese Werte sind fast sämtlich überaus ungenau, was bei den von FRANZ benutzten Methoden der spezifischen Gewichtsbestimmung (Wägung der Lösungen in 1 Liter Kolben etc.) auch nicht zu verwundern ist. Vergl. auch GERLACH, *Fresen. Zeitschr.* 28, Anmerkung, es ist bedauerlich, dafs eine Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten über Leitvermögen etc. (beispielsweise TRÖTSCH, *Wied. Ann.* 41, [1890] 277) durch Benutzung der FRANZschen Bestimmungen sehr an Wert verloren hat.

(und vielen anderen) Fällen die Berechnung ist; ja die Aufstellung der Werte v_m kann stets als ein vortreffliches Mittel empfohlen werden, wenn es sich darum handelt, spezifische Gewichte durch Inter- oder Extrapolation möglichst genau festzustellen.

Kaliumsalze.

Kaliumhydroxyd.
KOH m = 56.14

Schiff 15/15		Kohlrausch 15/4	
p	v_m	p	v_m
20	14.2	4.2	5.9
30	14.3	8.4	7.5
40	15.2	16.8	10.1
50	16.9	25.2	12.4
60	18.7	33.6	14.4
70	20.7	42.0	16.0
100	27.5		

Kaliumhydrosulfid.
KSH = 62.2

Bock 8/4	
p	v_m
4.09	25.1
7.86	25.9
15.08	27.5
33.43	29.1
39.22	30.8
51.22	32.2

KCl = 74.593

p	Gerlach 15/15 v_m	Kohlrausch 18/4 v_m
2	26.7	
3	27.0	
5	27.6	28.1
10	28.5	
15	29.2	29.7
20	29.9	
24	30.4	
100	37.5 R.	

KBr = 119.1

p	Kremers 19.5/19.5 v_m	Kohlrausch 15/4 v_m
5	—	35.1
10	36.1	
15	36.6	
20	37.4	37.3
30	38.2	
40	39.3	
100	44.2	

KJ = 166.0

p	Kremers 19.5/19.5 v_m	Kohlrausch 15/4 v_m
5	—	45.4
10	45.9	
20	47.9	45.8
30	48.0	
40	48.3	
50	48.8	
55	—	49.2
60	48.9	
100	54.0	

$KFl = 58.14$

Kohlrausch 18/4	
p	vm
6.91	11.3
12.24	13.4
22.51	14.8
33.58	17.4
39.97	18.2
100	23.4

$KNO_3 = 101.18$

Gerlach 15/15		Kohlrausch 18/4
p	vm	vm
2	37.1	
3	37.5	
5	38.3	38.7
10	39.2	
15	40.0	40.8
20	40.6	
21.074	40.7	
100	48.0 R.	

$K_2SO_4 = 174.34$

Gerlach 15/15		Kohlrausch 18/4
p	vm	vm
1	32.5	
2	34.1	
3	35.4	
5	36.8	37.4
9	39.2	
9.92	39.6	41.2
100	65.4 R.	

$KHSO_4 = 136.2$

Kohlrausch 18/4	
p	vm
5	39.8
10	42.5
20	45.8
27	47.8
100	57.8

$K_2CrO_4 = 194.48$[1]

Schiff u. Kremers 19.5/19.5	
p	vm
5	42.0
10	44.3
15	46.6
20	48.6
30	52.3
40	55.8
42.409	57.7
100	71.6

$K_2Cr_2O_7 = 294.68$

Kremers 19.5/19.5	
p	vm
5 731	94.5
6.97	94.9 (Slotte).
11.583	96.0
100	109.1

$K_2CO_3 = 138.28$

Gerlach 15/15		Kohlrausch 15/4
p	vm	vm
5	17.4	19.4
10	20.9	
15	23.8	
20	26.5	
30	31.6	31.6
40	36.2	
50	40.8	40.9
100	60.4	

$KHCO_3 = 100.14$

Kohlrausch 15/4	
p	vm
4.94	35.0
10.0	36.2
100	46.1

$KH_2PO_4 = 136.18$

Kohlrausch 18/4	
p	vm
5	43.1
10	46.6
15	45.8
100	58.7

[1] Nach Slotte hat eine 24.26%ige Lösung von K_2CrO_4 das Molekularvolumen 42.0.

$K_4Fe(CN)_6 = 368.8$
SCHIFF 15/15

(wasserfr.) p	vm	(krystall.) + $3H_2O$ p	vm
5	126.4	5.732	180.4
10	127.5	11.464	181.5
15	128.4	17.196	182.4
20	129.7	22.928	183.7
100	—	100	221.3

$K_3Fe(CN)_6 = 329.66$
SCHIFF 13/13

p	vm
5	162.0
10	161.4
15	161.0
20	161.1
30	161.9
100	179.9

$KC_2H_3O_2 = 98.16$

p	GERLACH 17.5/17.5 vm	KOHLRAUSCH 15/4 vm
5	51.2	52.8
10	52.3	
20	53.3	
30	54.4	55.7
40	55.5	
50	56.6	
60	57.7	
70	—	60.1

$K_2C_4H_4O_6 + 0.5H_2O = 235.3$
KREMERS 19.5/19.5

(krystall.) p	vm	(wasserfr.) p	vm
20	97.2	14.24	89.6 (KANNONIKOFF 22.2°)
30	100.2	19.234	88.2
40	103.0	28.851	91.2
50	105.7	38.468	94.0
60	108.8	48.085	96.7
65	109.4	57.702	99.8
		62.510	100.4

$KClO_3 = 122.59$
KREMERS 19.5/19.5

p	vm
4.871	46.7
100	52.3 R.

$KBrO_3 = 167.10$
KREMERS 19.5/19.5

p	vm
6.068	45.2
100	51.1 (SCHNEIDER)

$KCN = 65.18$
KOHLRAUSCH 15/4

p	vm
3.27	33.3
6.50	33.8

$KJO_3 = 214.0$
KREMERS 19.5/19.5

p	vm
8.324	36.7
100	55.0

$K_2C_2O_4 = 166.3$

p	KOHLRAUSCH 15/4 vm	KANNONIKOFF 22° vm
4.90	46.2	
8.13	—	50.0
9.95	48.9	

$KCHO_2 = 84.14$
KANNONIKOFF 21/4

p	vm
13.65	38.4
100	44.1

Natriumsalze.

$NaOH = 40.07$

	Schiff 15/15	Kohlrausch 15/4
p	vm	vm
5	− 3.8	− 3.7
10	− 1.2	− 1.0
20	+ 3.2	+ 3.1
30	+ 6.8	+ 6.3
40	+ 9.6	+ 9.3
50	+ 11.9	
60	+ 13.9	
70	+ 15.5	
100	+ 18.8	

$Na_2S = 78.18$

Bock 18/4

p	vm
2.02	− 7.2
5.03	− 5.8
9.62	− 3.5
14.02	+ 1.3
18.15	+ 1.3
100	31.6

$NaCl = 58.513$

	Schütt 18/4	Kohlrausch 18/4
p	vm	vm
0.3	17.8	
0.5	17.7	
1	17.8	
2	17.5	
3	17.7	
5	18.0	18.0
10	18.9	
15	19.7	
20	20.4	20.5
25	21.1	
100	27.0 R.	

$NaBr = 103.02$

Kremers 19.5/19.5

p	vm	$+2H_2O$
10	26.7	62.7
15	26.7	62.7
20	26.7	62.7
30	27.7	62.7
40	28.1	64.1
46.981	28.7	64.7
100	34.1	64.2

$NaJ = 149.92$

Kremers 19.5/19.5

p	vm
20	36.1
30	36.4
40	36.8
50	37.5
57.983	37.2
100	42.3

$NaFl = 42.06$

Gerlach 15/15

p	vm
1.1081	0.4
2.2162	1.1
3.3243	1.3
100	15.2

$NaNO_3 = 85.1$

Kremers 19.5/19.5

p	vm
12.057	30.2
22.736	31.6
31.987	32.8
39.860	33.7
46.250	34.4
200	37 6 R.

Kohlrausch 18/4

p	vm
5	29.0
10	29.8
20	31.2
30	32.2

$NaClO_3 = 106.5$

Kremers 19.5/19.5

p	vm
5	36.4
10	36.8
15	37.3
20	38.2
30	38.9
36.266	39.9
100	42.8 R.

$NaBrO_3 = 151.02$

Kremers 19.5/19.5

p	vm
6.925	35.4
10	35.3
15	36.0
27.974	38.2
100	45.2

$NaJO_3 = 197.92$

Kremers 19.5/19.5

p	vm
7.519	26.2
100	46.3

$NaClO_4 = 122.5$

Reyher 25/25

p	vm
5.91	42.5
11.38	43.7

$Na_2SO_4 = 142.18$

Gerlach 15/15		Kohlrausch 18/4	(krystall.) ($10H_2O$)	
p	vm	vm	p	vm
2	15.0		4.532	195.0
3	16.0		6.798	196.0
5	17.8	16.1	11.330	197.8
10	21.5		22.661	201.5
12	22.7	21.3	27.193	202.7
100	52.8 R.		100	220.4

$Na_2S_2O_3 = 158.24$

Schiff 19/19		(krystall.) ($5H_2O$)	
p	vm	p	vm
6.371	33.5	10	123.5
12.742	36.5	20	126.5
19.113	39.4	30	129.5
25.484	42.2	40	132.5
31.855	45.0	50	135.0
		100	143.0

$Na_2CrO_4 = 162.3$

Slotte 17.4/4	
p	vm
5.76	5.6
10.62	6.1
100	59.6

$Na_2CO_3 = 106.12$

Gerlach 15/15		Kohlrausch 15/4	$+ 10H_2O$	
p	vm	vm	p	vm
2	— 3.1		5.393	176.9
3	— 1.9		8.089	178.1
5	+ 0.1	— 0.2	13.482	180.1
10	+ 4.7	+ 4.5	26.965	184.7
14	+ 7.5		37.751	187.5
100	42.8		100	196.3

$Na_2B_4O_7 = 202.16$

Bedson und Williams 20/4		$+ 10H_2O$	
p	vm	p	vm
2.077	+ 8.7	3.926	188.7
2.504	13.1	4.726	193.1
3.653	15.6	6.906	195.6
100	85.3	100	222.1

$NaH_2PO_4 = 120.08$

Reyher 25/25		$+ 1H_2O$	
p	vm	p	vm
1.92	33.8	2.21	51.8
3.70	35.7	4.25	53.7
100	—	100	67.6

$Na_2HPO_4 = 142.15$

Schiff 19/19		$+ 12H_2O$	
p	vm	p	vm
1.588	— 4.2	4	212.0
3.176	— 1.9	8	214.3
4.764	— 1.0	12	215.2
		100	233.1

$Na_3PO_4 = 164.21$

Schiff 15/15		$+ 12H_2O$	
p	vm	p	vm
2.161	+ 1.9	5	218.1
4.322	+ 2.2	10	218.4
6.483	+ 2.5	15	218.7
8.644	+ 3.2	20	219.4
100	65.7	100	234.8

$Na_4P_2O_7 = 266.3$

Nicol 20/20		$+ 10H_2O$	
p	vm	p	vm
3.56	13.8	5.97	193.8
100	108.7	100	247.8

$NaPO_3 = 102.09$

Bedson u. Williams 20/4	
p	vm
5.366	23.6
8.769	26.8
100	40.8

$NaH_2AsO_4 = 164.05$

REYHER 25/25

p	vm
2.58	38.4
4,88	40.4

$Na_2HAsO_4 = 186.13$

SCHIFF 14/14 $+ 12H_2O$

p	vm	p	vm
4.626	18.8	10	235.0
9.252	19.3	20	235.5
13.878	20.4	30	236.6
18.504	21.9	40	238.1
		100	233.9

$Na_3AsO_4 = 208.18$

SCHIFF 17/17 $+ 12H_2O$

p	vm	p	vm
2.453	— 14.9	5	201.3
4.906	— 11.9	10	204.3
7.359	— 8.6	15	207.6
9.812	— 5.6	20	210.6
100	+ 73.4		

$NaC_2H_3O_2 = 82.08$

GERLACH 17.5/17.5

KOHLRAUSCH 18/4 $+ 3H_2O$

p	vm		p	vm
5	40.5	39.9	8.29	94.5
10	41.5		16.58	95.5
15	42.0		24.85	96.0
20	42.4	43.0	33.16	96.4
30	43.1		49.74	97.1
100	53.8		100	95.1

$Na_2C_2O_4 = 134.12$

KANNONIKOFF 26.2/4

LE BLANC

p	vm
3.74	23.2
4.22	27.2

$Na_2C_4H_4O_6 = 194.18$

KREMERS 19.5/19.5 $+ 2H_2O$

p	vm	p	vm
8.436	63.9	10	99.9
12.654	63.6	15	99.6
16.872	66.3	20	102.3
25.308	70.6	30	106.6
33.744	77.2	40	113.2

$NaKC_4H_4O_6 = 210.23$

KREMERS 19.5/19.5 $+ 4H_2O$

p	vm	p	vm
11.170	74.1	15	146.1
14.894	76.2	20	148.2
22.341	79.1	30	151.1
29.788	81.2	40	153.2
37.235	84.4	50	156.4
40.958	85.6	55	157.6

Lithiumsalze.

$LiCl = 42.48$

GERLACH 15/15 KOHLRAUSCH 18/4

p	vm	p	vm
10	19.2	5	19.8
20	20.2		20.3
30	20.7		
40	20.9		20.8
100	20.9		

$LiBr = 87.0$

KREMERS 19.5/19.5

p	vm
15	28.1
20	28.3
30	28.3
40	28.5
50	29.0
100	28.1

$LiJ = 133.9$

KREMERS 19.5/19.5

p	vm
10	34.9
20	35.6
30	36.3
40	34.4 (?)
50	36.1
60	36.3[1]
100	38.4

$LiNO_3 = 69.07$

KANNONIKOFF 23.7/4

p	vm
14.06	30.1
100	29.0

$Li_2SO_4 = 110.12$

KOHLRAUSCH 15/4

p	vm
5	+ 17.6
9.93	+ 20.5
100	49.7

$LiOH = 24.03$

KOHLRAUSCH 18/4

p	vm
2,5	— 3.0
5	— 1.5
7.5	- 0.2

---

[1] Die Werte für festes LiBr und LiJ vergl. *Jahresb.* 1880, S. 14.

Ammoniumsalze.

$NH_3 = 17.04$

p	Carius 14/14 vm	Perkin 15/15 vm
5	24.4	
10	24.3	
15	24.1	
20	23.9	
25	23.7	
30	23.5	23.6
35	23.3	
100	27.4	

$NH_4Cl = 53.523$

p	Gerlach 15/15 vm
5	36.9
10	37.5
15	38.1
20	38.5
25	39.0
100	35.2

$NH_4Br = 98.0$

p	Perkin 15/15 vm
25.0	44.3
40.423	44.8
100	41.0

$NH_4J = 144.93$

p	Kohlrausch 18/4 vm	Perkin 15/15 vm
10	54.6	
20	55.2	
30		54.5
50	56.2	
60		55.4
100	59.3	

$NH_4NO_3 = 80.11$

p	Gerlach 17.5/17.5 vm	Kohlrausch 15/14 vm
5	46.9	48.5
10	47.5	
15	47.9	
20	48.4	
30	49.2	49.1
40	49.7	
50	50.1	50.3
60	50.6	
64	50.8	
100	46.4 R	

$(NH_4)_2SO_4 = 132.2$

p	Schiff 19/19 vm	Gerlach 15/15 vm
1	57.2	
2	57.1	
3	57.7	
5	58.4	
10	60.3	57.4
15	62.3	—
20	64.1	63.5
30	67.4	65.8
40	70.7	69.3
50	72.9	
100	74.5	

$(NH_4)_2CrO_4 = 152.3$

p	Slotte 13–19° vm
10.52	65.4
19.75	69.5
28.04	71.7
100	79.4

$(NH_4)_2Cr_2O_7 = 252.5$
Slotte 10—12°

p	vm
6.85	111.5
13.00	111.1
(19.93	124.7)
100	117.4

$NH_4C_2H_3O_2 = 77.09$
Hager 16/16

p	vm
10	60.5
15	61.2
20	61.5
30	62.1
40	63.3
50	64.1

$NH_4HSO_4 = 115.1$
Perkin 15/15

p	vm
66.67	62.1

Säuren.

$HCl = 36.45$
Kolb 15/0 Perkin 15/15

p	vm (Kolb 15/0)	vm (Perkin 15/15)
5	18.1	
10	18.8	
15	19.3	19.7
20	19.7	
25	20.1	20.2
30	20.5	20.3
40	21.2	21.3

$HBr = 80.97$
Topsoë 14/14

p	vm
5	26.2
10	25.9
15	25.7
20	25.7
25	25.7
30	25.8
40	25.7
49	25.7

$HJ = 127.86$
Topsoë 13/13

p	vm
5	36.6
10	36.4
15	37.9
20	37.3
25	37.0
30	37.0
40	36.5
50	36.1

$HCN = 27.04$
Gerlach

p	vm
5	31.5
10	33.1
15	34.4

$HNO_3 = 63.04$
Kolb 15/0

p	vm
10	28.0
15	28.4
20	29.1
25	29.8
30	30.1
40	31.3
50	32.6
60	34.4
70	36.2
80	38.2
90	39.8
100	41.2

$HClO_3 = 84.45$
Kämmerer

p	vm
19.165	34.0
23.956	35.3
40.115	40.7

$HJO_3 = 175.86$
Thomsen 17/17

p	vm
2.963	26.6
5.755	27.0
10.883	28.4
19.630	30.0
32.818	32.3
49.418	34.3
100	37.9

$HClO_4 = 100.45$
Reyher 25/25

p	vm
4.89	44.2
9.54	44.5

$C_2H_4O_2 = 60.0$
OUDEMANS 15/4

p	vm
1	51.1
2	51.1
3	51.1
5	51.1
10	51.2
15	51.3
20	51.5
30	52.0
40	52.5
50	53.0
60	53.6
70	54.1
80	54.8
90	55.6
100	56.9

$H_2SO_4 = 98.06$
MENDELEJEFF 0/4

p	vm
1.34	25.7
2.65	27.7
5.16	29.8
9.82	31.1
17.88	33.3
30.34	36.6
35.25	37.9
52.13	41.4
62.02	42.8
68.53	43.8
73.13	44.5
79.22	45.4
83.05	46.3
84.48	46.6
91.29	49.6
100	52.9

$H_2CrO_4 = 118.2$
MENDELEJEFF 15/4

p	vm
10.369	45.5
14.556	46.8
22.802	47.5
44.589	50 2
73.406	51.9

$H_2WO_4 = 250$
SCHEIBLER 17.5/17.5

p	vm
3.0	41.2
13.67	43.2
29.76	42.8
47.16	44.3

$H_2SiFl_6 = 144.4$
STOLBA 17.5/17.5

p	vm
5	31.5
10	33.3
15	35.1
20	37.0
30	40.8

$SO_2 = 64.06$
GILES u. SHEARER

p	vm
5	32.6
10	33.3
13	33.7

$H_3PO_4 = 97.80$
HAGER 17.5/17.5

p	vm
13.705	46.2
27.410	46.4
41.115	46.9
54.820	48.1
68.525	48.9
82.230	49.8
93.194	50.9

$H_3AsO_4 = 142.0$
KOPP 15/15

p	vm
5	53.9
10	54.1
15	53.6
20	53.7
30	54.1
40	53.7
50	53.8
60	53.8
70	54.0
80	53.5
90	53.9

$H_3BO_3 = 62.03$
BOCK 18/4

p	vm
0.776	28.3
1.92	34.4
2.88	36.0
3.612	37.6
100	42.5

$C_4H_6O_6 = 150.04$
GERLACH 15/15

p	vm
10	82.8
20	83.7
30	84.6
40	85.4
50	86.4

1. Das Molekularvolumen als additive Eigenschaft und seine Beziehungen zur Jonisation.

Bereits in der erwähnten vorläufigen Mitteilung in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* bin ich auf diesen Punkt näher eingegangen; ich kann mich also an dieser Stelle kurz fassen.

Mit nur wenigen Ausnahmen (HBr, HJ, NH_3) finden wir stets mit wachsender Verdünnung, d. h. zunehmender Jonisation, eine Abnahme des Molekularvolumens; je weniger mit zunehmender Verdünnung die Jonisation fortschreitet, um so geringer ist auch im allgemeinen die Abnahme des Molekularvolumens, obwohl hier häufiger Komplikationen bei etwaigem Krystallwassergehalt (siehe

weiter unten) der betreffenden Stoffe eintreten können. Diese Beziehungen der — Kontraktionserscheinungen — zur Jonisation kommen namentlich auch dann zum Vorschein, wenn man die Abnahme des Molekularvolumens mit wachsender Verdünnung — für verschiedene Lösungsmittel — vergleicht.

In hinreichend verdünnten Lösungen nähert sich das Molekularvolumen voraussichtlich einem konstanten Endwert; ich weise hier nur auf die Werte des Chlornatriums hin, welche auf Grund der sehr sorgfältigen Bestimmungen von Schütt berechnet wurden. Leider sind im allgemeinen die spezifischen Gewichte für verdünntere Lösungen zu wenig genau bestimmt worden, um in allen Fällen jene so wichtigen Endwerte des Molekularvolumens mit der wünschenswerten Annäherung feststellen zu können.

Was nun die Differenzen betrifft, welche sich bezüglich der Werte v_m ergeben beim Vergleiche je zweier Stoffe mit derselben Basis und 2 entsprechenden Säuren, oder einer Säure und 2 entsprechenden Basen, so habe ich nachgewiesen, dafs eine annähernde Konstanz dieser Werte nur dann zu erwarten ist, wenn der Jonisationsgrad der auf einander bezogenen Stoffe annähernd derselbe ist. Da dies für die meisten K, Na, Li, NH_4-Salze für entsprechende Konzentrationen[1] der Fall ist, so ergeben sich auch beim Vergleich entsprechender Salzpaare meist annähernd konstante Differenzen. Anders aber, wenn die Säuren mit den entsprechenden Salzen in Beziehung gebracht werden. Hier war der Einflufs der Jonisation auf das Molekularvolumen ganz unverkennbar.[2] Während ferner beim Vergleich der Salze mit einander in den meisten Fällen die Konstanz der Differenzen durch alle Konzentrationen nahezu bewahrt bleibt (beispielsweise Differenzen NO_3 — Cl, Br — Cl, KCl — NaCl etc.), erfolgt in anderen Fällen mit wachsender Konzentration eine mehr oder weniger grofse Zu- oder Abnahme jener Differenzen (K_2SO_4 — Na_2SO_4, K_2CO_3

---

[1] Ich bemerke auch hier, dafs ich nur deshalb Lösungen von gleichen Gewichtsprozenten auf einander bezogen habe, weil für solche die zuverlässigsten Bestimmungeu vorlagen und ich zunächst Interpolationen vermeiden wollte. Das Bild bleibt übrigens im grofsen und ganzen dasselbe, auch wenn ich die Berechnungen für Lösungen von gleichen Molekulargewichten in einem konstanten Volumen der Lösung oder einer konstanten Menge des Lösungsmittels ausführe. Vergl. nach dieser Richtung die erwähnte Arbeit von Nicol, auch die spezifischen Gewichte von Bender, *Wied. Ann.* **20**, 560 (1883); Reyher, *Zeitschr. physik. Chem.* **2**, 744 (1888); Wagner, *Zeitschr. physik. chem.* **5**, 35 (1890) sowie Gerlach, *Fresen. Zeitsch.* **28**, 466—524.

[2] Siehe meine Arbeit *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2527 (1892).

— Na_2CO_3, $KC_2H_3O_2$ — $C_2H_4O_2$ etc.) die fast immer in nächster Beziehung steht zu dem relativen Jonisationszustande der beiden Verbindungen. Da für 60%ige Lösungen von Kaliumacetat und Essigsäure das Jonisationsverhältnis ein ganz anderes ist, als für 1%ige Lösungen, so ist es bei den nahen Beziehungen von Jonisation und Molekularvolumen nicht auffallend, dafs hier die Differenz der v_m Werte in den verschiedenen Konzentrationen nicht konstant bleibt; anders natürlich bei Stoffen, welche, wie KNO_3 und KCl, durch alle Konzentrationen nahezu dasselbe Verhältnis der beiden *i* Werte bewahren.

Endlich wäre noch zu bemerken, dafs, wie allgemein beim Vergleich der Säuren mit den Salzen, auch in manchen Fällen beim Bezug entsprechender Salzpaare aufeinander selbst für verdünnte Lösungen die Differenzen der Werte v_m sich als absolut inkonstant erweisen.

So ist beispielsweise für 10 prozentige Lösungen die Differenz der Werte v_m für

K_2SO_4 — K_2CrO_4 = 4.7
Na_2SO_4 — Na_2CrO_4 = 15.4; ebenso ist
H_3AsO_4 — H_3PO_4 = 6.0 (10%)
NaH_2AsO_4 — NaH_2PO_4 = 4.0 (2,5%)
Na_2HAsO_4 — Na_2HPO_4 = 19.8 (5%)
Na_3AsO_4 — Na_3PO_4 = — 14.2 (5%)

Eine derartige Inkonstanz der Differenzen, welche bei den Salzen anderer Metalle noch viel häufiger festgestellt werden kann, und welche sich auch fast immer in einem ungleichen Jonisationsgrade äufsert, ist zurückzuführen auf zwei verschiedene Umstände: a) eine teilweise Zersetzung der Salze in ihren Lösungen; b) auf einen Krystallwassergehalt der gelösten Salze. Namentlich dieser letztere Umstand dürfte hier unser Interesse erregen, um so mehr, als neuerdings gerade von hervorragenden Anhängern der neuen Lösungstheorie die Ansicht verfochten wird, als ob die Annahme gelöster krystallwasserhaltiger Salze auch in den meisten konzentrierten Lösungen zu verwerfen sei.

2. Über den Einflufs des Krystallwassers auf das Molekularvolumen.

Ostwald hat, wie ich a. a. O.[1] erwähnte, es als unwahrscheinlich hingestellt, dafs die hier berechneten Werte v_m die wahren Molekular-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**. 2525 (1892).

volumina seien, und zwar deshalb, weil in einzelnen Fällen jene Gröſsen negative Werte annehmen.

Wir finden nun in Bezug auf die hier untersuchten Verbindungen negative Werte für: $NaOH$, $LiOH$, Na_2S, Na_2CO_3, Na_2HPO_4 und Na_3AsO_4, desgleichen positive Werte, welche so klein sind, daſs berechtigte Zweifel geltend gemacht werden können, ob hier die wahren Molekularvolumina anzunehmen sind, bei KOH, Na_2SO_4, $NaFl$, Na_2CrO_4, $Na_2B_4O_7$, Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$, Na_2HAsO_4, und wohl auch K_2CO_3, K_2SO_4 und Li_2SO_4.

Die betreffenden Phosphate und Arseniate sind zweifellos teilweise als zersetzt in der Lösung anzunehmen (siehe WALDEN[1]), die übrigen Stoffe krystallisieren sämtlich mit Ausnahme von K_2SO_4, in festem Zustande mit Krystallwasser.

Vergleichen wir ferner das Molekularvolumen des festen Salzes mit dem Molekularvolumen des Salzes in der konzentriertesten von uns untersuchten Lösung,[2] so zeigt sich, daſs — mit wenigen Ausnahmen — die Differenz jener Werte für die **nicht** mit Krystallwasser krystallisierenden Salze nur sehr gering ist. So finden wir für die folgenden, in der Lösung unzersetzt anzunehmenden, krystallwasserfreien Substanzen KCl, KBr, KJ, KFl, KNO_3, $KClO_3$, $KBrO_3$, $KCHO_2$, $NaCl$, $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaBrO_3$, $LiNO_3$, NH_3, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CrO_4$ und $(NH_4)_2Cr_2O_7$ der Reihe nach die Differenzen 7.1, 4.9, 5.1, 5.2, 7.3, 5.6, 5.9, 5.7, 5.9, 3.2, 2.9, 7.0, —1.1, 4.1, —3.8, —3.8, + 3.1, —4.4, + 1.6. 7.7 und 6.3.

Ähnlich verhalten sich Salze, welche mit nicht mehr als 1 bis 3 Molekülen Krystallwasser krystallisieren. So finden wir für $LiCl$, $NaBr$, NaJ und $Na_2C_2H_3O_2$ die Differenzen 0, 5.4, 5.1 und 10.9.

Dagegen berechnen sich für Stoffe, denen im festen Zustande ein gröſserer Krystallwassergehalt zukommt, auch wesentlich gröſsere Differenzen.

Wir finden für Na_2S, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_2CrO_4, $Na_2B_4O_7$, Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$, Na_3AsO_4 und K_2CO_3 die Differenzen 30.3, 35.3, 30.1, 53.5, 69.7, 62.5, 94.9, 79.0 und 19.6.

---

[1] WALDEN, *Zeitschr. physik. Chem.* **1**, 544, (1887) und **2**, 54 (1888).

[2] Es muſs bemerkt werden, daſs in vielen Fällen die konzentrierteste Lösung nicht als gesättigt anzusehen ist, sonst wären die Verhältnisse wohl noch charakteristischer.

Für einige derartige krystallwasserhaltige Salze ist das spezifische Gewicht des festen krystallisierten Salzes bekannt. Wird hieraus das Molekularvolumen berechnet, und ebenso in der Annahme, dafs dasselbe krystallisierte Salz sich in Lösung befindet, das Molekularvolumen des krystallisierten Salzes für die konzentrierteste Lösung bestimmt, so werden die Differenzen sehr wesentlich reduziert. Wir finden für NaBr, $NaC_2H_3O_2$, Na_2CO_3, $Na_2S_2O_3$, Na_2HAsO_4 alsdann die Differenzen $= -0.5$, -2.0, $+8.8$, $+8.0$ und -4.1. In einzelnen Fällen, wo, wie bei $Na_4P_2O_7$, eine teilweise Zersetzung vorliegt, sind die Differenzen gröfser; bei Na_2SO_4 ist die Differenz $= 17.7$; wir werden auf dieses Salz sogleich noch zurückkommen.

Jedenfalls folgt aus der Gesamtheit dieser Ergebnisse, welche bei den Salzen der Erdalkalien und Schwermetalle noch wesentlich charakteristischer werden, dafs sich zwischen krystallwasserhaltigen und krystallwasserfreien Salzen im allgemeinen ein bemerkenswerter Unterschied ergiebt. Die Erscheinungen sind hier ganz analog denjenigen, welche für die Lösungswärmen bekannt sind.

Die negativen, bezw. kleinen positiven v_m-Werte der krystallwasserhaltigen Salze, wie ferner die grofse Differenz im Molekularvolumen des festen Salzes und des Salzes in der gesättigten Lösung, welches mehr oder weniger verschwindet, sobald die bezüglichen Werte für das krystallisierte Salz in Betracht gezogen werden, deuten darauf hin, dafs die Salze ihr Krystallwasser in der Lösung beibehalten. In diesem Falle lassen sich daher wohl die wahren Molekularvolumina der krystallwasserhaltigen Salze berechnen; dagegen werden die berechneten Werte für das krystallwasserfreie Salz um die Gröfse der Kontraktion des Krystallwassers zu klein gefunden werden. Dieselbe läfst sich zunächst nur annähernd unter der anscheinend gerechtfertigten Voraussetzung bestimmen, dafs das gelöste Krystallwasser denselben Raum einnimmt, wie das feste Krystallwasser. Unter dieser Annahme sind bereits ähnliche Berechnungen von SCHNEIDER[1] ausgeführt worden. SCHNEIDER hat aber angenommen, dafs das Molekularvolumen des festen Salzes in der Lösung unverändert bleibt; er hat die Dissoziation, bezw. Jonisation nicht berücksichtigt, und infolgedessen sah er sich auch genötigt, eine Anzahl Hydrate in der Lösung anzunehmen, deren Existenz sehr unwahrscheinlich ist. Dagegen verdient jene Arbeit von SCHNEIDER nach anderer Richtung gewifs alle Beachtung.

---

[1] *Wiener Sitzungsber.* **99**, Mai 1890.

Ich habe nun noch auf einige Fälle hinzuweisen, welche nicht in den Rahmen obiger Betrachtungen hineinzupassen scheinen. Hierher gehören zunächst das Kalium- und Lithiumsulfat. Wir finden für K_2SO_4 die betreffende Differenz $= 25.8$, für $Li_2SO_4 = 29.2$. Bei letzterem Salze könnte ja allenfalls noch ein gröfserer Krystallwassergehalt in Lösung angenommen werden, bei K_2SO_4 aber gewifs nicht. Es wurde jedoch bereits von mir a. a. O. erwähnt, dafs auch die Aggregation der Moleküle zu gröfseren Komplexen einen erheblichen Einflufs auf die Gröfse der berechneten Molekularvolumina ausübt, und gerade bei den Sulfaten der Alkalimetalle sind wir am ehesten zu der Annahme berechtigt, dafs den festen Salzen eine ziemlich erhebliche Molekulargröfse zukommt. Hieraus würde sich auch wohl erklären, dafs für Na_2SO_4, selbst wenn man das Salz $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in Lösung annähme, sich immer noch für festes Salz und gesättigte Lösung die Differenz 17.7 berechnet. Zweifellos ist die Kontraktion des gelösten Krystallwassers bei Natriumsulfat nur sehr gering,[1] wesentlich geringer, als bei Magnesiumsulfat etc., (wahrscheinlich noch geringer, als von SCHNEIDER angegeben) und hierauf ist es wohl auch zurückzuführen, dafs, während in bestimmten Fällen sich ganz zweifellos ein Einflufs des Krystallwassers auf Eigenschaften, wie das elektrolytische Leitungsvermögen, nachweisen liefs, das Natriumsulfat sich scheinbar regelmäfsig, ähnlich dem Kaliumsulfat, verhielt.[2] Wesentlich der Umstand, dafs die Molekularvolumendifferenz von $^1/_2\ K_2SO_4 + {}^1/_2\ Na_2SO_4$ annähernd $=$ KCl—NaCl berechnet wurde, veranlafste auch NICOL[3] zu der falschen Annahme, dafs das Krystallwasser auf das Molekularvolumen keinen Einflufs ausübt und daher nicht in Lösung anzunehmen ist.[4] Es ist sehr zu empfehlen, wenn

---

[1] Die geringe Kontraktion steht wohl auch in nächstem Zusammenhange mit der geringen Wärmetönung beim Lösen des wasserfreien Natriumsulfats (siehe THOMSEN, *Therm. Unters.* **3**, 169).

[2] Siehe TRÖTSCH, *Wied. Ann.*, **41** (277), 1890.

[3] NICOL, PHIL. MAG. [5], **16** (121), 1883 und **18** (179), 1884.

[4] Es ist interessant, dafs aufser GERLACH und NICOL, welcher letztere sich namentlich durch das Verhalten der Sulfate von Kalium und Natrium täuschen liefs, auch FAVRE und VALSON bei ihren volumetrischen Untersuchungen (*Compt rend.* **79** [968 u. 1037], 1874) die Frage nach dem Krystallwassergehalt der gelösten Salze verneinten, um so interessanter, als gerade durch diese Forscher festgestellt wurde, dafs die Kontraktion beim Lösen eines mit Krystallwasser krystallisierenden Salzes in wasserfreiem Zustande nahezu genau gleich dem Volumen des Krystallwassers im festen Zustande ist (siehe die sehr beachtenswerten Tabellen). FAVRE und VALSON nahmen jedoch an, dafs das gelöste Salz nicht mehr auf eine

es gilt, die Abhängigkeit einer bestimmten Eigenschaft vom Krystallwassergehalt festzustellen, sich nicht, wie dies so oft geschehen ist, auf die Untersuchung von Natriumsulfatlösungen allein zu beschränken.

Aufser den Sulfaten erwähne ich noch als exzeptionell das Verhalten von KJO_3 und $NaJO_3$. Die obigen Differenzen sind hier = 18.3, bezw. 20.1, im Gegensatz zu den Bromaten und Chlorraten sehr grofs. $NaJO_3$ krystallisiert mit Krystallwasser; KJO_3 ist aber kaum krystallwasserhaltig in Lösung anzunehmen.

Ich werde weiter unten Gelegenheit haben, auf diese Salze zurückzukommen. Ferner wären noch die Hydroxyde KOH und NaOH zu erwähnen. Die kleinen Differenzen der v_m-Werte der festen Alkalien und der konzentrierten Lösung (6.8 bezw. 3.3), die starke Abnahme mit der Verdünnung machen es wahrscheinlich, dafs mit abnehmender Konzentration eine wachsende Hydratbildung erfolgt, welche die kleinen v_m-Werte für verdünnte Lösungen hinlänglich erklären würde. Betreff des anscheinend nicht ganz regelmäfsigen Verhaltens von $KHSO_4$ und K_2CrO_4 ist an die teilweise Zersetzung dieser Salze in ihren Lösungen zu erinnern.

Endlich möchte ich die interessante Frage nicht unerwähnt lassen, woher es kommt, dafs das gelöste Krystallwasser einen kleineren Raum einnimmt, als das Wasser in gewöhnlichem Zustande.

Da das Molekularvolumen mit wachsender Jonisation abnimmt, so wäre man zunächst versucht, das Krystallwasser gleichsam als

---

bestimmte Anzahl von Wassermolekülen eine bestimmte Wirkung ausübt, etwa 1 Na_2SO_4 auf 10 H_2O, sondern dafs es auf die gesamte Wassermenge wirkt und hier eine kontrahierende Wirkung hervorbringt, welche gleich ist derjenigen, die es im festen Zustande auf das Krystallwasser ausübt (S. 1039). „On peut aussi rendre compte du phenomène en admettant, que l'eau ainsi rendue libre, se joint à la masse du dissolvant, sur laquelle le sel excerce une action coercitive égale à celle qu'il exerçait sur l'eau de cristallisation."

Zu dieser doch sehr unwahrscheinlichen Annahme wurden FAVRE und VALSON veranlafst, weil ihnen der Einflufs der Jonisation auf die Kontraktion unbekannt war; es war ihnen unverständlich, weshalb mit wachsender Verdünnung bei gleicher Abnahme der gelösten Äquivalentzahlen die Volumveränderung eine andere wurde (S. 1037). „Ainsi par exemple, dans un cristal de sulfate de sodium hydraté, $SO_4Na_2, 10H_2O$, l'action s'exerce entre la molécule saline et les 10 molécules d'eau; mais, après la dissolution de sel, l'action de $SO_4Na_2, 10H_2O$ ne s'exerce plus sur une quantité d'eau définie, puisque les effets successifs de coercition ne sont plus les mêmes pour des fractions égales et successives d'un même équivalent de sel ajouté."

jonisiertes Wasser anzusehen. Aber weit wahrscheinlicher dürfte die folgende Erklärung sein: Das Wasser in gewöhnlichem Zustande besteht aus komplexeren Molekülen; die mannigfaltigsten Gründe sprechen hierfür;[1] mit dem Zerfall der Komplexe erfolgt eine Abnahme des Molekularvolumens; der Übergang des gewöhnlichen Wassers in die Form von Krystallwasser wäre demnach mit einem gänzlichen oder teilweisen[2] Zerfall der komplexen Wassermoleküle verbunden.

3. Beziehungen der berechneten Molekularvolumina zu dem Atomvolumen der Elemente.

In folgenden Tabellen habe ich die Molekurvolumina einiger Wasserstoff-, Lithium- und Natriumverbindungen bei annähernd gleichem Jonisationsgrade miteinander verglichen. Es sind die zugehörigen Gewichtsprozente p und Temperaturen t angegeben, sowie die entsprechenden Differenzen d berechnet. Einige ergänzende Angaben geschahen auf Grund der sehr zuverlässigen Bestimmungen von Kannonikoff, wenngleich bedauerlich ist, dafs diese Angaben sich weder auf gleiche Temperatur noch gleichen Prozentgehalt beziehen. Die Angaben über Normallösungen wurden der Arbeit von Reyher entlehnt. Dieselben beziehen sich auf 25° C.

	HCl (15°)		NaCl (18°)		LiCl (15°)
p	vm	d	vm	d	vm
5	18.1	+0.1	18.0		—
10	18.8	—0.1	18.9	—0.3	19.2
20	19.7	—0.7	20.4	+0.2	20.2
30	20.5				20.7
40	21.2				20.9
100	—		27.0	6.1	20.9

	HBr (14°)		NaBr (19.5°)		LiBr (19.5)
p	vm	d	vm	d	vm
10	25.9	—0.8	26.7		
15	25.7	—1.0	26.7	—1.4	28.1
20	25.7	—1.0	26.7	—1.6	28.3
30	25.8	—1.9	27.7	—0.6	28.3
40	25.7	—2.4	28.1	—0.4	28.5
50	25.7		—		29-0

[1] Vergl. u. a. meine Arbeit *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (3587), 1890.

[2] Vergl. hiermit die Anschauungen von Thomsen, *Therm. Unters.* **3**, 181, (1883).

p	HJ (13°) v_m	d	NaJ (19.5°) v_m	d	LiJ (19.5°) v_m
10	36.4		—		34.9
20	37.3	+ 1.2	36.1	+ 0.5	35.6
30	37.0	+ 0.6	36.4	+ 0.1	36.3
40	36.5	— 0.3	36.8		
50	36.1	— 1.4	37.5	+ 1.4	36.1

p	HNO_3 (15°) v_m	d	$NaNO_3$ (18°) v_m		$LiNO_3$ (23.7°) v_m
10	28.0	— 1.8	29.8		
14.06	28.4	— 2.0	30.4	+ 0.3	30.1
20	29.1	— 2.1	31 2		
30	30.1	— 2.1	32.2		
100	41.2	+ 3.6	37.6	+ 8.6	29.0

p	Na_2SO_4 (15°) v_m	d	Li_2SO_4 (15°) v_m
5	17.8	+ 0.2	17.6
10	21.5	+ 1.0	20.5
100	52.8	+ 3.1	49.7

p	NaOH		LiOH
5	— 3.7	— 2.2	— 1.5
7.5	— 2.4	— 2.2	— 0.2

	p	t	v_m	d (Na—Li)
CHO_2Na	17.14	26.6	26.6	— 0.3
CHO_2Li	8.64	23.8	26.9	
$C_2O_4Na_2$[1]	3.74	26.2	23.2	— 1.4
$C_2O_4Li_2$	3.31	21.6	25.9	
$C_4H_4O_4Na_2$	8.03	22.2	57.6	— 0.7
$C_4H_4O_4Li_2$	8.58	23.0	59.0	
$C_4H_4O_6Na_2$	8.44	19.5	63.9	+ 0.7
$C_4H_4O_6Li_2$	8.56	23.0	62.6	

normal	HCl v_m	d	NaCl v_m	HBr v_m	d	NaBr v_m	HNO_3 v_m	d	$NaNO_3$ v_m
1	18.9	1.2	17.7	25.5	0.8	24.7	30.0	0.1	29.9
2	18.2	1.0	17.2	24.4	0 3	24 1	29.6	0.3	29.2
4	18.4	2.4	16.0	24.0	0.4	23.6	28.9	0.1	28.8
8	16.5	2.4	14.1	22.8	—0.3	23.1	27.8	— 0.4	28.2

	$HClO_3$ v_m	d	$NaClO_3$ v_m	$HClO_4$ v_m	d	$NaClO_4$ v_m
1	36.2	0.4	35.8	44.5	0.8	43.7
2	35.9	0.9	35.0	44.2	1.7	42.5
4	34.3	—0.5	34.8	44.4	1.9	42.5
8	33.7	0.2	33.5	41.4	—1.5	42.9

[1] Nach LE BLANC berechnet sich für eine 4.22 %ige Lösung $v_m = 27.2$.

Aus den Tabellen folgt der Satz:

Die Elemente Wasserstoff, Lithium und Natrium haben in ihren Verbindungen gleiches Atomvolumen.[1]

Obige Differenzen sind durchaus unregelmäſsig und werden zweifellos noch geringer, wenn stets auf gleiche Temperatur und Prozentgehalt und völlig gleichen Jonisationsgrad hätte bezogen werden können.

Für die festen oder homogenen flüssigen Verbindungen ergeben sich keine derartig einfachen Beziehungen; das Atomvolumen des Lithiums und Natriums im Metallzustande wird angegeben zu 11.9 bezw. 23.7.

Es ist gewiſs beachtenswert, daſs den drei leichtesten elektropositiven Elementen gleiches Atomvolumen zukommt.

Vor allem aber zeigen jene einfachen Beziehungen, welche hohe Bedeutung die Beachtung des Jonisationszustandes hat, wenn es sich um Auffindung der die Volumverhältnisse betreffenden Gesetzmäſsigkeiten handelt.

Die Untersuchung homogener fester oder flüssiger Stoffe ist daher zu verwerfen und durch ein systematisches gründliches Studium der Volumverhältnisse verdünnter Lösungen zu ersetzen.

Ich werde hierauf noch bei der Besprechung der organischen Stoffe zurückkommen. Beziehe ich die von mir berechneten Molekularvolumina der Kalium- und Natriumsalze für die verdünntesten der untersuchten Lösungen aufeinander, so ergiebt sich für 14 entsprechende Verbindungen die Differenz K—Na = 9.6, 9.4, 9.2, 10.3, 9.9, 10.4, 11.5, 11.2, 9.9, 8.6, 9.5, 9.4, 10.9 und 11.8 Mittelwert = 10,0.

Ebenso berechnet sich für 7 entsprechende Ammonium- und Kaliumsalze die Differenz NH_4 — K = 8.7, 8.2, 9.3, 8.6, 10.8; 10.5 und 8.3. Mittelwert = 9.2.

Auch liegen einige von Kannonikoff ausgeführten Bestimmungen bezw. der Sulfate und Formiate des Rubidiums und Cäsiums vor. Wir finden:

---

[1] Die Dichte dieser Elemente ist proportional dem Atomgewicht. Es hätte vielleicht Interesse gehabt, neben den Werten des Molekularvolumens auch die entsprechende Dichte $= \frac{m}{vm}$ der gelösten Stoffe zu berechnen; ich sah aber, der Raumersparnis wegen, von der Aufstellung dieser Gröſsen ab.

	p	t	vm	d
CHO_2Rb	7.60	20.0	46.9	+ 1.9
CHO_2NH_4	10.—	16.	45.0[1]	
SO_4Rb_2	6.14	21.4	57.6	—0.4×2
$SO_4(NH_4)_2$	5.	19.	58.4	
CHO_2Rb	7.60	20.	46.9	9.7
CHO_2K	7.5	21.0	37.2[2]	
SO_4Rb_2	6.14	21.4	57.6	9.7×2
SO_4K_2	6.0	18.	38.2	

	p	t	vm	d
CHO_2Rb	7.60	20.0	46.9	+10.3
CHO_2Cs	2.73	21.0	57.2	
SO_4Rb_2	6.14	21.4	57 6	11.8×2
SO_4Cs_2	4.55	19.6	80.4	

Demnach hätten wir:

· H, Li, Na—10.0—K—9.2 (9.7)—NH_4. Rb—11.0—Cs, in Worten:

Das Atomvolumen von Wasserstoff, Lithium und Natrium ist gleich grofs, das Atomvolumen des Rubidiums ist annähernd gleich dem Volumen des Ammoniums, das Atomvolumen wächst von *Na : K : Rb : Cs* um eine Differenz, welche anscheinend nahezu konstant ist und im Mittel 10 Einheiten des Molekularvolumens beträgt.

Selbstverständlich sind noch weitere Untersuchungen speziell bei Rubidium und Cäsiumsalzen erforderlich. Hervorheben möchte ich nochmals, dafs bezüglich der Atomvolumina der Metalle oder der Molekularvolumina der festen Salze keine Gesetzmäfsigkeiten vorliegen. So ist beispielsweise die Differenz K—NH_4 für 7 der untersuchten Salzpaare nach den genauesten Bestimmungen = 2.3, 3.2, —5.3, 1.6, —9.1, —7.8 und —8.3.

Von sonstigen Regelmäfsigkeiten bezüglich der Atomvolumina will ich nur noch hervorheben die geringe Differenz der Atomvolumina von Cl und Br in den chlor- und bromsauren Verbindungen. Für die Kalium- und Natriumsalze beträgt dieselbe (in 5%iger Lösung) nur etwa 1.5 Einheiten, so dafs wir wohl nicht fehl gehen, dem Cl und Br in diesen Verbindungen gleiche Atomvolumina zuzuschreiben. Dagegen wird die Differenz von $RClO_3$, bezw. $RBrO_3$ einerseits, RJO_3, andererseits für annähernd gleiche Konzentration bei den Säuren, Kalium- und Natriumsalzen = 4.0 10 bezw. 10 Einheiten.

[1] Der Wert für Ammoniumformiat konnte einesteils mit einer Annäherung von ± 0.5 aus dem Ammoniumacetat durch Subtraktion von 15.5 = CH_2 berechnet werden; auch erhält man einen nahezu gleichen Wert aus dem Formiate des Kaliums bezw. Natriums durch Addition der bekannten Differenzen.

[2] Der betreffende Wert wurde aus einer Angabe von KANNONIKOFF für eine 13.65%ige Lösung von COH_2K interpoliert, da die Abnahme von v_m der einbasischen Kaliumsalze für gleiche Konzentrationsintervalle annähernd gleich ist. Für die 13.65%ige Lösung von CHO_2K ist v_m = 38.4.

Diese Thatsache hängt zweifellos zusammen mit der S. 27 hervorgehobenen Unregelmäfsigkeit und ebensowohl auch mit dem in thermochemischer und sonstiger Beziehung durchaus exzeptionellen Verhalten der jodsauren Verbindungen.[1]

Die Differenz RBr—RCl wurde im Mittel für verdünnte Lösungen = nahezu 7.5 gefunden, dagegen ist, wenigstens bei gleichen Konzentrationen, die Differenz RJ—RBr etwas gröfser, = etwa 10 Einheiten (bis auf die Lithiumverbindungen = 7.6). Etwa ebensogrofs kann die Differenz RNO_3—RCl angenommen werden.

Vielleicht ist es mehr als Zufall, dafs nach THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **2**, 117, 1888) auch die Differenzen der Bildungswärmen HCl—HBr und HBr—HJ im Verhältnis von 3 : 4 stehen, wie überhaupt, worauf schon THOMSEN aufmerksam gemacht hat, zwischen Molekularvolumen und thermochemischen Konstanten zweifellos die innigsten Beziehungen bestehen.

Die Berechnungen werden von mir fortgesetzt; auch soll nach Verarbeitung des noch vorliegenden Materials mit eigenen Versuchen begonnen werden. Ich bitte daher einstweilen noch um Überlassung dieses Arbeitsgebietes.

Berlin, Technische Hochschule.

Litteratur.

RETGERS, *Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 293 u. 309, (1889); **4**, 197—202 u. 595, (1889); **5**, 438 u. 444, (1890); **6**, 230 u. 236, (1890).

GERLACH, KREMERS, SCHIFF, TOPSOE, CARIUS, KOLB, HAGER, KÄMMERER, THOMSEN, SCHEIBLER, OUDEMANS, KOPP, MENDELEJEFF (Chromsäure), STOLBA, GILES und SHEARER; vgl. die Sammlungen der spezifischen Gewichte von GERLACH, *Fresen*, *Zeitschr. anal. Chem.* **8**, 279—297, (1869) und **27**, 271 bis 358, (1888) und **28**, 466—524 und LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen.

MENDELEJEFF (Schwefelsäure) *Zeitschr. physik. Chem.* **1**, 273, (1887).

KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* **6**, 1 u. 145, (1879).

BOCK, *Wied. Ann.* **30**, 638, (1887).

KANNONIKOFF, *Journ. pr. Chem.*, N. F. **31**, 344, (1885).

SCHÜTT, *Zeitschr. physik. Chem.* **5**, 356, (1890).

REYHER, *Zeitschr. physik. Chem.* **2**, 744, (1888).

SLOTTE, *Wied. Ann.* **14**, 12, (1881).

BEDSON u. WILLIAMS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 2549, (1881).

PERKIN, *Journ. chem. soc.* N. F. **55**, 690, (1889).

NICOL, *Phil. Mag.* [5], **16**, 121, (1883) u. **18**, 179, (1884).

LE BLANC, *Zeitschr. physik. Chem.* **4**, 555, (1889).

[1] Vgl. J. THOMSEN, *Thermochem. Unters.* **2**, 300, 1882, und siehe auch WALDEN, *Zeitschr. physik. Chem.* **2**, 62, 1888.

Über Calciumoxychlorid.

Von

B. ZAHORSKY.

Calciumoxychlorid, auch basisches Calciumchlorid genannt, existiert in zwei verschiedenen Modifikationen: einer wasserfreien und einer gewässerten. Diese unterscheiden sich nicht nur durch ihren Wassergehalt, sondern auch durch ihre verschiedene chemische Zusammensetzung, d. h., durch das verschiedene Verhältnis von CaO zu $CaCl_2$. Abgesehen von der sehr problematischen, von KRAUT dargestellten, chemischen Verbindung,[1] scheint gewässertes Calciumoxychlorid nur in einem einzigen Verhältnisse von CaO zu $CaCl_2$ zu existieren; das wasserfreie hingegen scheint in mehreren Verhältnissen vorzukommen. Es sei sogleich hier bemerkt, daſs bis jetzt keine praktische Methode zur Darstellung des ganz reinen wasserfreien Calciumoxychlorids existiert; es bleibt immer etwas überschüssiges CaO und $CaCl_2$ vorhanden, was die Analyse dieses Körpers bedeutend erschwert.

Die Litteratur über das Calciumoxychlorid ist ziemlich reich; viele Chemiker haben sich mit dieser Verbindung beschäftigt, welche eine wichtige Rolle bei einigen chemischen Prozessen der Groſsindustrie zu spielen scheint.

Gewässertes Calciumoxychlorid.

BUCHHOLTZ war der erste, der bemerkte, daſs beim Kochen eines Überschusses von Kalk mit einer konzentrierten Lösung von Chlorcalcium eine krystallinische Verbindung entsteht.[2] TROMMSDORF[3] konstatierte später dasselbe. Obgleich BUCHHOLTZ und TROMMSDORF diesen Körper in einem gut isolierten Zustande kannten, betrachteten sie ihn doch als eine Modifikation des Kalkes und keineswegs als eine Verbindung des letzteren mit Chlorcalcium. Das Verdienst, diesen Körper als eine Verbindung von CaO und $CaCl_2$ erkannt zu haben, fällt BERTHOLLET zu. In seinem *Essai de Statique Chimique*, **1**, 350, beschreibt BERTHOLLET denselben und sagt, er sei eine Verbindung von $CaCl_2$ mit einem Überschuſs von CaO.

---

[1] *Lieb. Ann.* **213**, 359. [2] *Stat. Chim.* **1**, 350.

[3] BERTHOLLET, *Stat. Chim.* **1**, 350.

Nach BERTHOLLET beschäftigten sich noch viele Chemiker mit diesem Körper, hauptsächlich, um seine Zusammensetzung zu ermitteln.

ROSE[1] stellte die Formel $3CaO, CaCl_2 + 16H_2O$ auf; später jedoch, nach wiederholten Analysen, schrieb er dem Calciumoxychlorid die Formel $2CaO, CaCl_2 + H_2O$ zu.

BRESLEY[2] hat die Formel $3CaO, CaCl_2 + 14H_2O$ aufgestellt.

PRECHT hielt die Formel $3CaO, CaCl_2 + 15H_2O$.

DITTE[3] und ANDRÉ[4] schrieben dem Calciumoxychlorid $16H_2O$ zu.

GRIMSHAW[5] betrachtet diesen Körper als $O{}^{CaOH}_{CaCl} + 7H_2O$, oder, wenn man $3CaO, CaCl_2$ schreibt, mit $15H_2O$.

Alle Chemiker, die sich mit dem Calciumoxychlorid beschäftigten, erhielten es durch Auflösen von Kalk in einer konzentrierten $CaCl_2$-Lösung; nachdem man heifs filtriert hat, scheiden sich beim Abkühlen im Filtrate lange Krystalle aus. DITTE[6] bemerkt, dafs schon warme (nicht kochende) $CaCl_2$-Lösung, mit Kalk gemischt, Calciumoxychlorid bildet.

Das Calciumoxychlorid entsteht auch in grofsen Mengen bei der Darstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Kalk; es existiert auch vermutlich in der Lauge, die man bei der Braunsteinregeneration nach WELDON erhält. Mehrere Chemiker behaupten auch, dafs bei der Darstellung von Chlorkalk sich Calciumoxychlorid bilde,[7] was sich jedoch nach den Untersuchungen von LUNGE und SCHÄPPI als unrichtig erwies. Man kann überhaupt sagen, dafs da, wo der Kalk konzentrierte, warme $CaCl_2$-Lösung antrifft, sich Calciumoxychlorid bildet.

Schon BERTHOLLET hat bemerkt, dafs sich das Calciumoxychlorid durch Wasser und Alkohol zersetzt. Später hatte ROSE das Studium der Zersetzbarkeit durch Wasser vorgenommen.[8] DITTE gelangte beim Studium derselben Frage zu folgenden Resultaten. Das Wasser zersetzt das Calciumoxychlorid, indem es aus diesem $CaCl_2$ entfernt, und das $Ca(OH)_2$ als feines Pulver am Boden des Gefässes bleibt; diese Zersetzung hört jedoch sogleich auf, wenn man bei einer Temperatur von 10° ein Wasser mit 85 g $CaCl_2$ pro Liter anwendet; es tritt dann nur Auflösung des Salzes, aber keine Zersetzung ein.

---

[1] *Schweigers Journ.* **29**, 155. [2] *J. B.* [1850], 299.
[3] *Compt. rend.* **91**, 576. [4] *Compt. rend.* **92**, 1452.
[5] *Chem. News.* **30**, 280; *J. B.* [1874], 242. [6] *Compt. rend.* **91**, 576.
[7] ROSE und FRESENIUS, *Ann. Chem. Pharm.* **118**, 317.
[8] *Pogg. Ann.* **93**, 612.

Alkohol verhält sich dem Wasser ganz analog. Die geringste Menge von $CaCl_2$, die im Alkohol enthalten sein mufs, soll bei 17° 130 g pro Liter betragen; erst dann tritt die Auflösung von Calciumoxychlorid ohne Zersetzung ein.

Post[1] hat die Löslichkeit von Ca $(OH)_2$ in Lösungen von verschiedenen Konzentrationen des $CaCl_2$ bestimmt; er hat jedoch nicht reine $CaCl_2$-Lösungen, sondern Laugen von der Braunsteinregenerierung benutzt. Die Mengen sind in seinen Tabellen durch die spezifischen Gewichte ausgedrückt. Er fand folgende Zahlen:

Temperatur:	20°	60°
In H_2O	0.14	0.12
Lauge von 1.068 spez. Gew.	0.17	0.27
„ „ 1.138 „ „	— 0.04	0.36
	— 0.51	[0.37]
„ „ 1.280 (?)	— 0.23	— 0.93

Bolley[2] hat die Einwirkung des Chlors auf Calciumoxychlorid untersucht; er fand, dafs das Calciumoxychlorid unter Verdrängung von Wasser Chlor aufzunehmen vermag. Er hat dadurch nachgewiesen, dafs das Calciumoxychlorid keine störende Einwirkung bei der Darstellung von Chlorkalk besitzt, was einige Chemiker behaupteten. Bolley hat die Zersetzung von Calciumoxychlorid mit Chlorammonium quantitativ in wässeriger Lösung untersucht, und er hat nachgewiesen, dafs durch Kochen einer Mischung der beiden Salze das Chlorammonium vollständig unter Ammoniakentwickelung zersetzt wird; es erwiesen sich also die früheren Angaben als irrtümlich, nach welchen in einer Lösung Chlorammonium und Calciumoxychlorid nebeneinander existieren können.

Bei einigen chemischen Prozessen der Grofsindustrie, wie z. B. bei der Braunsteinregenerierung nach Weldon, scheint das basische Chlorcalcium eine wichtige Rolle zu spielen; dies veranlafste mich, die Untersuchung des Calciumoxychlorids noch einmal zu unternehmen.

Die Darstellung grofser Mengen von Calciumoxychlorid geschah nach der oben erwähnten Methode durch Kochen einer konzentrierten Chlorcalciumlösung mit gelöschtem oder, was noch besser ist, mit ungelöschtem Kalk. Man filtriert heifs und stellt die Flüssigkeit zum Auskrystallisieren hin. Will man grofse Krystalle bekommen, so

---

[1] *Berl. Ber.* **12**, 1539.

[2] *Schweiz. Polyt. Journ.* [1859], 54—55.

darf die Temperatur nicht zu niedrig sein; die geeignetste Temperatur ist zwischen 15° und 20° C. Auch mufs das Krystallisationsgefäfs gut verschlossen sein, da die Krystalle sehr gerne Kohlensäure anziehen. Die bei der erwähnten Temperatur sich bildenden Krystalle von Calciumoxychlorid haben die Form feiner, langer Nadeln, die bei einigen von mir gemessenen Krystallen eine Länge von über 5 cm zeigten. Geschieht die Abkühlung sehr rasch, z. B. durch kaltes Wasser, so scheiden sich ganz kleine Kryställchen aus; in dieser Form benutzte ich das Calciumoxychlorid bei den Analysen. Der Rückstand, welchen man beim Filtrieren der Calciumoxychloridlösung erhält, enthält noch sehr viel des ungelösten Oxychlorids. Nach dem Erkalten wird die ganze Masse steinhart, was man dadurch erklären kann, dafs das auskrystallisierte basische Chlorcalcium verkittend auf die Kalkteilchen wirkt. Man könnte bei dieser Darstellungsmethode erwarten, dafs die Verunreinigungen des Chlorcalciums, wie z. B. Thonerde, Eisen u. s. w., durch den Kalk niedergeschlagen werden, und die Lösung wie auch das Calciumoxychlorid frei von diesen Beimengungen sein würden; in Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall: in der Chlorcalciumlösung und auch in dem Calciumoxychlorid kann man immer sehr leicht Eisen nachweisen.

Wie André und Ditte[1] in ihren Arbeiten zeigten, kann sich das Calciumoxychlorid bei genügendem Gehalte an Chlorcalcium ohne jede Wärmezufuhr von aufsen bilden; auch in diesem Falle hat das Kochen nur den Zweck, das sich bildende Calciumoxychlorid reichlich zu lösen.

Da diese Methode ein schon fertiges Produkt, nämlich $CaCl_2$ verlangt, so versuchte ich die Darstellung des Calciumoxychlorids mit der des Calciumchlorids zu vereinigen, was mir auch auf eine sehr einfache Weise gelungen ist, nämlich durch Auflösen von Kalk in konzentrierter Salzsäure; es mufs dabei ein Überschufs an Kalk zugegen sein; das sich bildende $CaCl_2$ tritt sofort mit dem Kalk in Verbindung und bildet das basische Chlorcalcium. Die durch die Neutralisation freiwerdende Wärme genügt, das gebildete Calciumoxychlorid in Lösung zu bringen. Das auskrystallisierte Calciumoxychlorid enthält in diesem Falle etwas weniger Eisen, als bei der vorhin angegebenen Darstellungsweise.

Wie schon gesagt, krystallisiert das Calciumoxychlorid in langen, sehr dünnen Nadeln; diese Krystalle, frisch dargestellt, sind glänzend,

---

[1] *Compt. rend.* **91**, 576.

durchsichtig und stark lichtbrechend; nach einiger Zeit jedoch, wenn sie an der Luft liegen, trüben sie sich allmählich durch Verlust von Wasser und Aufnahme von Kohlensäure und verwandeln sich schliefslich in undurchsichtige, matte Krystalle.

Da die bis jetzt ausgeführten Analysen nicht ganz miteinander übereinstimmen, hauptsächlich was den Wassergehalt anlangt, den verschiedene Chemiker = 14 bis 16 Molekel aq. fanden, so erschien es mir zweckmäfsig, die Analyse des Calciumoxychlorids noch einmal auszuführen. Um das Calciumoxychlorid vor Verunreinigungen möglichst zu schützen, habe ich es aus fast vollständig reinen Materialien hergestellt. Zur Darstellung des $CaCl_2$ löste ich Marmor in chemisch reiner Salzsäure auf; das so dargestellte Chlorcalcium kochte ich mit ebenfalls durch Glühen von Marmor erhaltenem Kalk. Das auskrystallisierte Calciumoxychlorid erwies sich als vollständig rein; die üblichen Reagentien zeigten eine vollständige Abwesenheit von Eisen. Um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien, liefs ich sie zuerst einige Minuten auf Thonplatten, dann prefste ich sie zwischen oft gewechseltem Filtrierpapier, und endlich brachte ich sie, in Fliefspapier eingehüllt, mehrere Stunden lang unter eine hydraulische Presse. Die auf solche Weise getrockneten Krystalle hatten nichts von ihrem Glanze und ihrer Durchsichtigkeit verloren.

Den Wassergehalt bestimmte ich bei einer Temperatur zwischen 110° und 115° C. Um die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten, was nach ROSES Angaben[1] der Fall sein sollte, habe ich mehrere Bestimmungen im luftleeren Raume, andere aber ohne besondere Vorsicht in einem gewöhnlichen Trockenschranke ausgeführt. Die Resultate waren jedoch in beiden Fällen fast identisch; No. I wurde in einem gewöhnlichen Trockenschranke, No. II in einem luftleeren Raume ausgeführt.

Den Kalk fällte ich als Calciumoxalat, welches ich durch Glühen in CaO überführte und als solches bestimmte. Das im Calciumoxychlorid verhandene CaO bestimmte ich mittelst $^1/_{10}$ normaler Salzsäure. Chlor fällte ich durch $AgNO_3$ und wog es als AgCl. Volumetrisch war Chlor nicht genau zu bestimmen, da der vorhandene Kalk das Erkennen des Endpunktes der Reaktion sehr erschwerte.

W a s s e r b e s t i m m u n g.

I. Angewandte Substanz 0.3964 g
H_2O 0.1946 g
Gehalt an H_2O = 49.09 %.

---

[1] *Pogg. Ann.* **98**, 612.

II. Angewandte Substanz 0.4348 g
H_2O 0.2132 g
Gehalt an $H_2O = 49.03\,\%$.

Calciumbestimmung.

I. Angewandte Substanz 0.2767 g
CaO 0.1134 g
Gehalt an CaO = 40.98 %, oder an Ca = 29.27 %.

II. Angewandte Substanz 0.4102 g
CaO 0.1684 g
Gehalt an CaO = 40.91 %, oder an Ca = 29.22 %.

Chlorbestimmung.

I. Angewandte Substanz 0.5826
AgCl 0.3084
Gehalt an Cl = 1,308 %.

II. Angewandte Substanz 0.3998
AgCl 0.2131
Gehalt an Cl = 12.18 %.

Bestimmung des CaO (titrimetrisch).

I. 30.90 %
II. 30.70 %

Zusammenstellung.

	I.	II.	Mittel	Theorie
Ca =	29.22	29.27	29.24	29.15
Cl =	13.08	13.18	13.13	12.92
H_2O =	49.09	49.03	49.06	49.19

Diese von mir erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel 3 CaO, $CaCl_2$, 15 H_2O überein, welche Zusammensetzung auch Rose[1] und Grimshaw[2] dem Calciumoxychlorid zuschrieben.

Was die Konstitution dieses Salzes anbetrifft, so scheint mir die von Grimshaw angegebene Formel, nämlich $O\begin{cases}Ca-OH\\Ca-Cl\end{cases} + 7\,H_2O$, die richtige zu sein. Im Vacuum verliert nämlich das Salz nur einen Teil seines Wassers, ca. 44 %, was einem Gehalt von 14 Molekeln Wasser entspricht; diese 14 Molekel H_2O müssen also anders als das fünfzehnte gebunden sein, welches Verhalten sich mit der von Grimshaw aufgestellten Formel sehr gut in Einklang

[1] *Schweigg. Journ.* **29**, 155.
[2] *Chem. News.* **80**, 280.

bringen läſst. Da man glauben könnte, daſs die verschiedenen Resultate der Wasserbestimmungen anderer Chemiker eine Verschiedenheit des Calciumoxychlorids, mit welchem man operierte, als Ursache haben, so lieſs ich das Calciumoxychlorid bei verschiedenen Temperaturen, zwischen 0° und 40° C, auskrystallisieren; die ausgeführten Analysen ergaben jedoch immer dieselbe Zusammensetzung; man muſs also annehmen, daſs bei den oben angegebenen Verhältnissen nur ein einziges Calciumoxychlorid, von der Zusammensetzung 3 CaO, $CaCl_2$, 15 H_2O, entsteht.

Ich habe die Löslichkeit des Calciumoxychlorids in verschiedenen Flüssigkeiten, wie z. B. in Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium u. s. w., untersucht; alle diese Lösungen zersetzen jedoch das Calciumoxychlorid unter Abscheidung von Kalk, der als feines Pulver auf den Boden des Gefäſses sinkt. Die einzige Flüssigkeit, welche beim Auflösen des Calciumoxychlorids keinen Niederschlag bildet, ist das Glycerin. Wasserfreies Glycerin löst schon in der Kälte sehr leicht basisches Calciumchlorid auf; durch Kochen trübt sich die Lösung nicht, und es tritt auch keine Kalkausscheidung ein; setzt man zu dieser Lösung ein gleiches Volumen Wasser hinzu, so findet in der Kälte auch keine Kalkausscheidung statt; es genügt aber eine kleine Temperaturerhöhung: 40°—50° C., um die Zersetzung hervorzurufen. Haben die Krystalle eine Zeitlang an der Luft gelegen und etwas Kohlensäure aufgenommen, was schon an ihrem Aussehen leicht zu erkennen ist, da sie matt und undurchsichtig werden, so vermag sogar wasserfreies Glycerin sie nicht vollständig aufzulösen; man findet dann immer auf dem Boden des Gefäſses ein weiſses Pulver, das aus $CaCO_3$ besteht. Diese Eigenschaft des Glycerins, reine Krystalle, die noch keine CO_2 angezogen haben, aufzulösen, ist ein ausgezeichnetes Mittel, die Reinheit des Calciumoxychlorids auf die An- oder Abwesenheit von Kohlensäure zu prüfen. In welcher Form sich das Calciumoxychlorid in der Glycerinlösung befindet, ist schwer zu unterscheiden; es ist ebenso gut möglich, daſs es sich ohne Zersetzung in Glycerin auflöst, wie auch, daſs hier eine Zersetzung stattfindet, und daſs das CaO sich sofort im Glycerin auflöst[1]. Aus der Glycerinlösung ist es mir nicht gelungen, das Calciumoxychlorid durch Krystallisation wieder zu gewinnen.

Post hat, wie schon bei der Litteratur angegeben wurde, die Löslichkeit des Kalks in $CaCl_2$-Lösungen bestimmt; diese Bestimmungen

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [5], **27**, 20.

wurden aber nur bei zwei Temperaturen (20° und 60° C.) ausgeführt. und der Gehalt an $CaCl_2$ wurde nur durch das spezifische Gewicht der Lösungen ausgedrückt, was keinen wissenschaftlichen Wert hat und auch für die Praxis nicht zweckmäfsig ist. Ich habe daher eine neue Untersuchung dieser Verhältnisse ausgeführt und die Resultate meiner Beobachtungen in folgender Tabelle zusammengestellt, welche die Gramm CaO angiebt, die bei verschiedenen Temperaturen in 100 ccm reinem Wasser und in 100 ccm einer Chlorcalciumlösung von 5—30% löslich sind. Ich habe dabei die Löslichkeit von CaO in reinem Wasser etwas gröfser als bei früheren Angaben gefunden.

Den Gehalt an CaO habe ich mittelst 1/10 normaler Salzsäure und Phenolphtalein bestimmt; das $CaCl_2$ bestimmte ich volumetrisch. (In den mit * bezeichneten Fällen war eine gewisse Menge von $CaCl_2$ der Lösung durch Kalk in Form eines Niederschlages von Calciumoxychlorid entzogen worden.)

Temp.	Reines Wasser	$CaCl_2$ 5%	$CaCl_2$ 10%	$CaCl_2$ 15%	$CaCl_2$ 20%	$CaCl_2$ 25%	$CaCl_2$ 30%
20°	0.1374	0.1370	0.1661	0.1993	0.1857*	0.1661*	0.1630*
40°	0.1162	0.1160	0.1419	0.1781	0.2249	0.3020*	0.3684*
60°	0.1026	0.1020	0.1313	0.1706	0.2204	0.2989	0.3664
80°	0.0845	0.0936	0.1328	0.1736	0.2295	0.3261	0.4122
100°	0.0664	0.0906	0.1389	0.1842	0.2325	0.3710	0.4922

Die Löslichkeit von Kalk in der Chlorcalciumlösung beruht auf der Bildung von Calciumoxychlorid, und erst dieses löst sich in der Chlorcalciumlösung. Man sieht leicht aus der Tabelle, dafs die Löslichkeit des Kalks in einer bis 10% $CaCl_2$ enthaltenden Lösung bei gewöhnlicher oder mäfsig erhöhter Temperatur beinahe dieselbe wie in H_2O ist, woraus man schliefsen mufs, dafs bei einer solchen Konzentration der $CaCl_2$-Lösung noch keine Calciumoxychloridbildung stattfindet, was auch mit den von Ditte gefundenen Resultaten übereinstimmt. Bei höheren Temperaturen ist allerdings der Kalk in Chlorcalciumlösungen leichter als im Wasser löslich, und zwar zeigt sich dieser Einflufs um so mehr, je konzentrierter die Chlorcalciumlösungen sind. Sehr bemerkenswert ist bei Ansicht der Tabelle folgender Umstand. Bis zu einer Temperatur von 80° und einer Konzentration bis zu 20% nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab; erst von 80° bis 100° nimmt sie wieder zu. Bei einer Konzentration von 20% und mehr wird der Gehalt an

Chlorcalcium in der Lösung immer kleiner; d. h. der eingeführte Kalk entzieht der Lösung Chlorcalcium zur Bildung des Calciumoxychlorids; da aber die Löslichkeit des Calciumoxychlorids bei angegebener Temperatur weniger beträgt als die Menge des sich bildenden Calciumoxychlorids, so findet man in der abfiltrierten Lösung einen immer kleineren Gehalt an $CaCl_2$. Die Bildung eines Überschusses von Calciumoxychlorid ist für ganz konzentrierte Lösungen sehr charakteristisch. Bringt man in eine solche Lösung auf einmal eine grofse Menge von Kalkpulver, so erstarrt die ganze Masse sofort, und bei einer genügenden Menge von Kalk wird sie steinhart; erwärmt man jedoch die ganze Masse und schüttelt sie stark, so wird sie wieder flüssig. Diese Erscheinung veranlasste mich, bei der Auflösung von Kalk in konzentrierten Lösungen von $Ca\,Cl_2$ sehr vorsichtig zu arbeiten. Man darf nicht auf einmal grofse Mengen von Kalk in die Chlorcalciumlösung eintragen, sondern man mufs jedesmal kleine Portionen hineinbringen und sogleich die Flüssigkeit gut schütteln. Es hat sich auch als zweckmäfsig erwiesen, einen Überschufs von Kalk zu vermeiden; man soll nur so viel Kalk eintragen, bis sich ein ganz kleiner Teil desselben nicht mehr auflösen will.

Eine Vergleichung meiner Tabelle mit der von Post ist ziemlich schwer, da, wie ich schon oben erwähnt habe, Post den Gehalt an $CaCl_2$ nur durch das spezifische Gewicht ausdrückt. Die negativen Werte, welche Post in seinen Tabellen einführt, erklärt er als aus solchen Fällen stammend, wo das $CaCl_2$ durch CaO der Lösung entzogen wurde; man weifs aber nicht, ob diese Zahlen die Mengen des gelösten Kalkes im übriggebliebenen $CaCl_2$ bezeichnen, oder sich auf diejenige Menge beziehen, welche, nach der Formel 3 CaO, $CaCl_2$, dem entzogenen $CaCl_2$ entspricht.

Es wurde früher behauptet, dafs bei der Ammoniakdarstellung aus Chlorammonium und Kalk das sich bildende Calciumoxychlorid unzersetzt neben NH_4Cl existieren könne. Bolley zeigte durch Versuche, dafs diese Behauptung unbegründet ist; er bewies nämlich, dafs fast alles CaO, welches in dem von ihm angewandten Calciumoxychlorid vorhanden war, mit dem Chlorammonium in Reaktion trat. Bolley benutzte bei seinen Versuchen eine Mischung, die aus 1 Tl. Chlorammonium, 2 Tln. basischem Calciumoxychlorid und 2 Tln. Wasser bestand. Diese Zusammensetzung zeigt uns schon, dafs das Wasser allein fast alles Calciumoxychlorid zu zersetzen im stande war und den Kalk dadurch freimachen

konnte, welcher alsdann auf NH_4Cl einwirken und NH_3 und $CaCl_2$ bilden konnte.

Ich habe die Versuche BOLLEYS mit einigen Abänderungen wiederholt; anstatt Wasser habe ich eine Calciumchloridlösung angewandt; auch war ich gezwungen, die Calciumoxychloridmengen viel kleiner zu wählen, da nur ein kleiner Teil der von BOLLEY angewandten Calciumoxychloridmengen sich auflöst, der Rest aber am Boden des Gefäfses liegen bleibt und beim Kochen sich leicht zersetzt. Diese Untersuchungen habe ich folgendermafsen ausgeführt. In einen Kolben mit 150 ccm einer 20prozentigen Chlorcalciumlösung brachte ich 10 ccm einer Chlorammoniumlösung, welche 0,19 g. NH_3 entsprach, und 1 g Calciumoxychlorid. Schon in der Kälte liefs sich ein starker Ammoniakgeruch wahrnehmen, und nach dem Überdestillieren von einem Drittel des Kolbeninhalts in ein, eine abgemessene Menge 1/3 normaler Salzsäure enthaltendes, Gefäfs und dem Zurücktitrieren der Säure, überzeugte ich mich bei mehrmaligen Versuchen, dafs bis 90% des vorhandenen Kalks in Reaktion mit dem Chlorammonium unter Ammoniakentwickelung tritt. Diese Resultate bestätigen BOLLEYS Annahme, dafs das Calciumoxychlorid bei Anwesenheit von NH_4Cl in einer Lösung nicht unzersetzt existieren kann. Übrigens zersetzt sich Calciumoxychlorid schon beim Zusammenreiben mit Salmiak unter starkem Geruche nach Ammoniak.

Einige Bemerkungen über die Untersuchung der seltenen Gadoliniterden, im besonderen über die Äquivalentbestimmung dieser Erden durch Überführung von Oxyd in Sulfat.

Von

GERHARD KRÜSS.

Im vergangenen Jahre veröffentlichte ich Beiträge zur Chemie des Erbiums und Didyms,[1] in welchen einige neue Methoden zur Verarbeitung der Gadoliniterden beschrieben sind. Diese Untersuchung wurde besonders auf dem Gebiete der Erbinerden weiter fortgesetzt, und bevor ich in den folgenden Heften dieser Zeitschrift über die Natur des Erbiums, des Holmiums und Terbiums berichte, möchte ich einige allgemeine Beobachtungen über das Arbeiten mit genannten seltenen Erden, sowie neue Methoden zur Trennung und Verarbeitung jener Erden mitteilen.

L. F. NILSON und der Verfasser[2] untersuchten vor sechs Jahren das Gebiet der Absorptionsspektra erzeugenden, seltenen Erden durch qualitative Spektralanalyse einer gröfseren Anzahl von Erdmaterialien; bald darauf ausgeführte Versuche von P. KIESEWETTER und G. KRÜSS[3] bewegten sich in gleicher Richtung. Aus jenen Beobachtungen ergab sich, dafs beispielsweise die Erbin-, die Holmin-Erde zusammengesetzterer Natur sind, als bisher angenommen war.

Weiterhin verfolgte ich die Untersuchung jener Erden nicht mehr lediglich durch qualitative Spektralanalyse, da hierdurch höchstens das Verhalten der Erden in einer bestimmten Beziehung gegen das Licht festgestellt werden konnte. Desgleichen führte ich einen vor mehreren Jahren gefafsten Plan, die Erdsalzlösungen quantitativ spektralanalytisch zu untersuchen, nicht durch; auch auf diesem Wege war nur einiger Aufschlufs über die Zusammensetzung gemischter Erdsalzlösungen zu erhoffen, ohne dafs hierdurch bessere Wege zur Trennung der Gemische gegeben wurden. Ich möchte darauf hinweisen, dafs auf spektralanalytischem Wege der Beweis, ob eine

---

[1] *Lieb. Ann.* **265**, 1.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **20**, 2134.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **21**, 2310.

seltene Erde wirklich homogen ist oder nicht, nicht in allen Fällen so leicht, wie vielleicht zuweilen angenommen wird, zu erbringen ist. Bei allen qualitativen, wie quantitativen Untersuchungen der Absorptionsspektren von Erdsalzlösungen entziehen sich die farblosen Bestandteile von selbst der direkten Beobachtung. Andererseits ist zu berücksichtigen, daſs bei Untersuchung des Emissionsspektrums eines Erdchloridgemisches nicht stets die Linien aller einzelnen Bestandteile sichtbar sind. Gemische, welche bis zu einigen Prozenten Ytterbinerde enthielten, lieferten in manchen Fällen gerade unter den Versuchsbedingungen, unter denen reine Ytterbiumverbindungen sichtbares Funkenspektrum gaben, keine Ytterbinlinien; dieses wurde schon früher von NILSON, THALÉN und anderen beobachtet.[1]

Die Absorptions- wie die Emissions-Spektralanalyse ist trotzdem sicherlich häufig ein wichtiges Hülfsmittel bei Untersuchung seltener Erden; diese Methoden, allein angewandt, reichen jedoch nicht aus, um stets alle Bestandteile eines Erdgemisches mit Sicherheit auch nur qualitativ erkennen zu können. Man kann hier, ebenso wie zur Feststellung der Homogenität einer seltenen Erde, nie die Methoden der Äquivalentbestimmung entbehren. Dieselben sind ein gleich wichtiges Hülfsmittel beim Studium der Erden wie die Spektralanalyse; ohne dieselben giebt es zur Zeit keine Kontrolle über den Wert der einen oder anderen qualitativen Trennungsmethode der Erden voneinander. In diesem Sinne sind auch jene Versuche durchgeführt, welche Verfasser vor einem Jahre in *Lieb. Ann.* **265**, 1 beschrieb.

Vor kurzem ist eine umfangreiche Arbeit von P. SCHOTTLÄNDER erschienen,[2] in welcher lediglich die spektralanalytische Untersuchungsmethode benutzt ist. Das SCHOTTLÄNDERsche Verfahren durch spektrophotometrische Messungen die Resultate der qualitativen Spektralanalyse zu kontrollieren, ist ohne Zweifel von

---

[1] So beschreibt L. F. NILSON in seiner Abhandlung über das Scandium (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 1442) eine Erde, die aus 1.3% Ytterbin und 98.7% Scandin bestand, und sagt: „Da Herr THALEN, dieses nicht unbedeutenden Ytterbingehaltes ungeachtet, keine fremde Substanz bei der Spektraluntersuchung darin finden konnte, so scheint die Wage, um zwei Stoffe mit voneinander so weit entfernten Atomgewichten, wie Sc = 44 und Yb = 173, auf ihre Reinheit zu prüfen, ein weit empfindlicheres Instrument zu sein, als sogar das feinste Spektroskop."

[2] Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **25**, 390 und 569.

grofsem theoretischen Interesse; jedoch erscheint speziell hierdurch die Chemie der untersuchten Didymoxyde nicht in dem Sinne gefördert, dafs wir das eine oder andere Oxyd der Didymerden jetzt in wirklich reinem Zustande vor uns hätten. Theoretisch kommt SCHOTTLÄNDER nach spektrophotometrischen Messungen von Didymlösungen zu dem Schlufs, dafs die Absorptionsspektra erzeugenden seltenen Erden im allgemeinen wohl nicht so kompliziert zusammengesetzt sind, wie KRÜSS und NILSON früher nach qualitativer Beobachtung jener Spektren geschlossen haben. Es scheint dieses zuzutreffen, jedoch in ganz anderem Sinne, als P. SCHOTTLÄNDER und auch als vor Jahren der Verfasser vermutete. Während mehrerer Jahre ist inzwischen eine Untersuchung über die Natur der Erbinerde und der ihr verwandten Oxyde durchgeführt, und ich werde bei dieser Gelegenheit deshalb nochmals auf diesen Punkt zurückkommen. Hier möchte ich bemerken, dafs ich nach der Lektüre der letzten SCHOTTLÄNDERschen Abhandlung bedauerte, dafs jener Autor sich der mühsamen quantitativ-spektralanalytischen Untersuchung von 24 Didymspektren schon dann unterzog, als er nach mehreren Vorversuchen, die mit Chromalaunlösungen angestellt wurden,[1] noch feststellen konnte, dafs sein Auge erst wenig für die Untersuchung vorbereitet war; hierzu ist zum mindesten eine mehrwöchentliche, systematisch betriebene Vorübung des Auges erforderlich.

Über die Äquivalentbestimmung der Erden durch Überführung von Oxyd in Sulfat.

Will man Erdgemische durch irgend welche Methode zerlegen und ein Urteil über den Wert der Methode und den Sinn, in welchem sie wirkt, gewinnen, so mufs man die Methode zuweilen wiederholt anwenden, häufig längere Reihen von Operationen ausführen, bis auf spektralanalytischem Wege deutliche Unterschiede wahrnehmbar werden und auf diesem Wege ein sicheres Urteil fällbar ist.

In manchen Fällen schneller und jedenfalls zuverlässiger werden Unterschiede in der Zusammensetzung von Erdgemischen durch Bestimmung des Äquivalentes der Erden konstatiert.

Dieser Weg ist schon von verschiedenen Forschern benutzt worden, ich erinnere nur an die Isolierung der Scandinerde durch L. F. NILSON; im allgemeinen scheint derselbe jedoch nicht gerne

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 576.

allzu oft betreten zu werden. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dafs derartige, sorgfältige gewichtsanalytische Bestimmungen, wie die Bestimmungen des Verbindungsgewichtes seltener Erden, mühsam und zeitraubend sind, zumal wenn es zur Erreichung eines Zweckes gilt, hunderte derartiger Analysen durchzuführen. Auch sind Bedenken anderer Art geltend gemacht worden; man hat die Zuverlässigkeit der benutzten Bestimmungsmethoden in Zweifel gezogen und dieses zum Teil mit Recht. Es sind die seltenen Erden im allgemeinen keine besonders starke, ja zumeist schwächere Basen, so dafs leicht die Bildung basischer Salze eintritt, wenn man die Erden an nicht gerade sehr starke Säuren bindet. Deshalb sind auch die Verbindungsgewichte, die man durch Analyse von Chloriden, Nitraten, Oxalaten[1] der seltenen Erden abgeleitet hat, vielleicht in manchen Fällen höher ausgefallen, als es dem vorliegenden Materiale entsprach. Die Erd*sulfate* lieferten naturgemäfs die zuverlässigsten Resultate, und ihre Analyse ist deshalb am häufigsten zur Bestimmung des Verbindungsgewichtes der Erden benutzt worden.

Wegen der Neigung des Baryumsulfates, andere Körper mit einzuschliefsen, ist es nicht zu empfehlen, das Erdäquivalent auf $BaSO_4$ zu beziehen, wie dieses wiederholt geschehen ist. Auch erfordert diese Beziehung eine gröfsere Anzahl von Operationen und schliefst schon hierdurch mehr Fehlerquellen ein, als wenn man eingewogenes Sulfat durch Glühen in Oxyd überführt, oder Oxyd in neutrales Sulfat verwandelt.

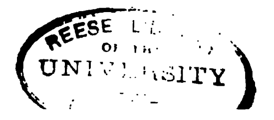
Nachdem in den letzten vier Jahren sehr viele Erdäquivalentbestimmungen in meinem Laboratorium durchgeführt wurden, scheint es mir, dafs die Überführung von Oxyd in Sulfat dem umgekehrten Verfahren im allgemeinen vorzuziehen ist; diese Methode liefert sichere Resultate und ist zugleich am besten geeignet, um bei Ausführung vieler Bestimmungen stets eine gröfsere Anzahl von Versuchen gleichzeitig nebeneinander durchführen zu können.

Zuerst wurde dieses Verfahren nach der mir vorliegenden Litteratur von J. Bahr und R. Bunsen[2] bei Untersuchung der Yttererde angewandt. Desgleichen wurde die Überführung von Oxyd in Sulfat bei den Äquivalentbestimmungen des Lanthan- und Didym-Oxydes von P. T. Cleve,[3] sowie der Ytterbin- und Scandinerde von

---

[1] Im besonderen auf die Verwertung der Oxalate zur Äquivalentbestimmung der Erden wird in einer späteren Abhandlung eingegangen.

[2] *Lieb. Ann.* **137**, 21, (1866). [3] *Bull. soc. chim.* [2], **21**, 196 und 246, (1874).



L. F. Nilson[1] benutzt. Wenn auch die Namen dieser Autoren schon dafür bürgen, daſs diese Methode durchführbar ist, so finden wir doch in jenen Mitteilungen über die Art des Arbeitens nach jener Methode nicht viel eingehendere Angaben als diejenigen, daſs die zur Überführung von Oxyd, oder Chlorid, oder Nitrat in Sulfat überschüssig hinzugefügte Schwefelsäuremenge durch Erhitzen bei einer solchen Temperatur abgeraucht werde, bei welcher sich nur die freie Schwefelsäure verflüchtigt, ohne daſs schon Bildung von basischem Sulfat eintritt. Es kann dieses unter Umständen schwierig sein, und thatsächlich kann man ja die Erdsulfate durch Erhitzen auch wieder in Erden überführen. Ferner möchte ich darauf hinweisen, daſs G. H. Bailey[2] vor einiger Zeit mitgeteilt hat, es sei nicht möglich, ein Didymsulfat, welches überschüssige Schwefelsäure enthält, durch Erhitzen auf 360° zu einer Gewichtskonstanz zu bringen; desgleichen träte bei jeder weiteren, allmählichen Temperaturerhöhung abermals Gewichtsverlust ein, bei keinem Temperaturgrade könne konstantes Gewicht des mit Schwefelsäure behafteten Didymsulfates erzielt werden. — Sind die Baileyschen Beobachtungen zutreffend, und erwägt man, daſs das Didymoxyd stärker basisch ist, als die Scandin-, Ytterbin-, Ytter-Erde, so wäre die Überführung dieser Erden in Sulfate, wie sie Bahr und Bunsen (l. c.), bezw. Nilson vornahmen, schwer exakt durchführbar gewesen.

Die eigene Untersuchung betraf schwächer basische Erden, die Erbinerden, deren Sulfate sicherlich noch unbeständiger sein muſsten, als das Didymsulfat. Aus diesen Gründen unterzog ich die Äquivalentbestimmungsmethode, Erden in Sulfate überzuführen, einer möglichst genauen Prüfung, vor allem in Bezug auf die Beständigkeit des Erdsulfates bei der Temperatur, bei welcher die überschüssige Schwefelsäure austreibbar ist.

Die Erde, deren Äquivalent ermittelt werden sollte, wurde in den unten angegebenen Beispielen, sowie bei allen Äquivalentbestimmungen, welche vom Verfasser und dessen Mitarbeitern in diesem und in den folgenden Heften der Zeitschrift mitgeteilt sind, stets kurz vor der Überführung in Sulfat nochmals gereinigt, wie folgt: Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach saure Erdlösung wurden zunächst die durch das Arbeiten etwa hinein-

---

[1] *Öfvers. ak. Förh.* (1880), No. 6 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **12**, 550 und **13**, 1439.

[2] *Chem. soc.* (1887), 676—683.

gekommenen Spuren von Kupfer, oder von Platin entfernt, aus dem Filtrat durch Ammoniak die Erdhydroxyde ausgeschieden, dieselben längere Zeit gewaschen und hierdurch Kalk und Magnesia entfernt. Nach dem Auflösen in wenig Salpetersäure und längerem Erwärmen wurden die Erden als Oxalate gefällt, diese dann im krystallinischen Zustande filtriert und durch Glühen über dem Gebläse bis zur vollkommenen Gewichtskonstanz im Porzellantiegel in Erden übergeführt.

Setzt man zu diesen Oxyden Wasser oder verdünnte Salzsäure, so erleidet man leicht geringe Verluste durch Verstäuben, weshalb der Tiegel mit der Erde, geschützt durch einen Staubtrichter, zunächst auf ein angeheiztes Wasserbad gestellt wurde, bis sich die Oxyde durch den allmählich hinzutretenden Wasserdampf gelöscht hatten; dann erst löste man durch Zusatz von verdünnter Salzsäure unter fortgesetztem Erwärmen auf. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde verdünnte Schwefelsäure in mäfsigem Überschufs zugesetzt und auf dem Wasserbade soweit als möglich konzentriert. Dabei scheidet sich das Sulfat krystallinisch ab. Die Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure geschah zunächst auf einer 5 mm dicken, 2 dm im Geviert messenden Eisenplatte; um Spritzen zu vermeiden, wurde anfangs mit einer kleinen Flamme, deren Spitze 4 cm von der Platte entfernt war, erhitzt. So konnte man das Konzentrieren und Abdunsten der überschüssigen Säure ziemlich sich selbst überlassen. Allmählich wurde die Temperatur gesteigert, und man durfte nach 3 Stunden die Platte so stark erhitzen, als mittelst einer starken, dicht untergestellten Bunsenflamme möglich war. Nachdem das sichtbare Abrauchen unter diesen Versuchsbedingungen aufgehört, wurde nach etwa 2 Stunden mit einem Dreibrenner erhitzt, wobei die Platte unter den Tiegeln, falls die Platte auf einem eisernen Stative ruhte, niemals zur Glut kam.[1] Das noch nicht völlig abgerauchte Sulfat darf man nicht offen über Nacht stehen lassen, da es hierbei durch Aufnahme von Feuchtigkeit zu blumenkohlartigen, lockeren Massen efflorescieren und bei weiterer Behandlung wegen zu grofser Oberfläche dann schwer auf Gewichtskonstanz zu bringen sein würde.

---

[1] Man kann das Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure bis zu diesem Punkt natürlich auch bedeutend schneller ausführen. Dieses erfordert jedoch ständige, sorgfältige Beobachtung des Tiegelinhaltes, während unter genauer Einhaltung der obigen Bedingungen das Abrauchen überschüssiger Schwefelsäure bei vielen Analysen gleichzeitig ohne besondere Mühe ausführbar ist.

Um die jetzt noch vorhandene überschüssige Schwefelsäure ohne Bildung von basischem Sulfat vollständig zu entfernen, setzt man den Tiegel über eine 3 cm hohe, mit Schornstein versehene Flamme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners, so daſs die Flammenspitze 8 cm vom Tiegelboden absteht. Nach 1 Stunde erhöht man die Flamme auf 8 cm. Nach 6 Stunden wird der Tiegel im Exsiccator 1 Stunde erkalten gelassen und gewogen, dann abermals 6 Stunden erhitzt, wieder gewogen u. s. w. Die zweite Wägung stimmt mit der ersten meist überein bis auf die während des Wägens eintretende, geringe Gewichtszunahme; ist dieses bei gröſseren Mengen von Sulfat nicht der Fall, so ergiebt die dritte oder vierte Wägung Konstanz.

Jedenfalls ist schon bei der zweiten und dritten Wägung die Wage mit den nach der ersten Wägung gefundenen Gewichten, oder mit um geringes weniger zu belasten, bevor der Tiegel mit Sulfat aus dem Phosphorpentoxydexsiccator auf die Wage verbracht wird. Das gleiche Verfahren ist auch beim Konstantwägen der Erden nach wiederholtem Glühen anzuwenden.

Eine Menge von 0.2 g Oxyd ist genügend, um ein genaues Resultat zu liefern, und es ist nicht ratsam, mehr als 0.5 gr Erde zur Äquivalentbestimmung zu verwenden, da sonst das gebildete Sulfat erst nach sehr langer Zeit auf Gewichtskonstanz gebracht werden kann. Für die Überführung von Oxyd in Sulfat wurde die Benutzung von Porzellantiegeln derjenigen von Platintiegeln vorgezogen. Abgesehen von der beträchtlichen Anzahl von Tiegeln, deren man bei gleichzeitiger Durchführung von 10—15 Analysen bedarf, läſst sich die Substanz in einem Porzellantiegel leichter gleichmäſsig auf einige Hundert Grade erhitzen, als in einem Platintiegel, da Platin stärker die Wärme von der heiſsesten Stelle des Tiegelbodens ableitet. Gegen die Benutzung von Porzellantiegeln könnte man einwenden, daſs bei Überführung von Oxyd in Sulfat durch Abrauchen der Schwefelsäure die Glasur des Tiegels vielleicht angegriffen wird und hierdurch das Gewicht des Tiegels während des Versuches wechselt.

Nur in vereinzelten Fällen zeigte sich die Glasur schon nach einmaligem Gebrauch des Tiegels deutlich geätzt, was von einem beträchtlichen Gewichtsverlust des Tiegels begleitet war. Die betreffende Bestimmung, wie auch der Tiegel wurden in diesen Fällen verworfen. Hatte dagegen das Tiegelgewicht im Laufe der ersten Bestimmung sich nur um $^1/_{10}$ oder $^2/_{10}$ mg geändert, so war der Tiegel für eine groſse Reihe von Bestimmungen brauchbar.

Um die Dauerhaftigkeit der von uns benutzten Tiegel zu zeigen, folgen die Gewichte, welche einige derselben nach jedesmaligem Ausglühen vor jeder neuen Bestimmung zeigten.

Tiegel No. 1.	Tiegel No. 2.	Tiegel No. 3.	Tiegel No. 4.	Tiegel No. 5.
7.6273	7.9590	7.4854	7.8190	8.1173
7.6274	7.9592	7.4853	7.8191	8.1175
7.6275	7.9588	7.4855	7.8192	8.1175
7.6276	7.9592	7.4853	7.8194	8.1177
7.6275	7.9592	7.4853	7.8191	8.1176
7.6275	7.9589	7.4854	7.8193	8.1177
7.6274	7.9592	7.4852	7.8195	8.1176
7.6276	7.9592	7.4856	7.8194	8.1176
7.6275	7.9593	7.4852	7.8193	8.1179
7.6275	7.9593	7.4855	7.8192	8.1175
7.6277	7.9593	7.4855	7.8193	8.1175
7.6275	7.9593	7.4856	7.8191	8.1178
7.6273	7.9594	7.4854	7.8194	12 Best.
7.6275	7.9593	13 Best.	7.8192	
7.6275	7.9593		7.8193	
7.6276	15 Best.		15 Best.	

	Tiegel No. 6.	Tiegel No. 7.	Tiegel No. 8.
7.6273			
7.6274	8.1326	6.7933	6.7890
7.6272	8.1325	6.7932	6.7891
7.6273	8.1324	6.7932	6.7889
7.6272	8.1325	6.7931	6.7888
7.6273	8.1325	6.7935	6.7890
7.6272	8.1325	6.7935	6.7891
23 Best.	8.1328	6.7934	6.7892
	7 Best.	6.7933	7 Best.
		6.7934	
		9 Best.	

Diese Zahlen ergeben zur Genüge die Brauchbarkeit der Porzellantiegel für den vorliegenden Zweck.

Die folgenden Daten zeigen nun, dafs man, entgegen den Versuchen von G. H. Bailey, stärker-, wie schwächer-basische, seltene Erden quantitativ in Sulfat überführen kann und beim Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure thatsächlich auf einen Punkt der Gewichtskonstanz kommt. Es läfst sich dieses aus folgenden Wägungsresultaten, welche die Gewichte von Tiegel + Erdsulfaten nach wiederholtem, je sechsstündigem Erhitzen und Wägen darstellen, ersehen:

Ytterbinsulfat	Erbinsulfate		Yttriumsulfat
$\overset{III}{R} = 172.03$	$\overset{III}{R} = 169.6$	$\overset{III}{R} = 165.43$	$\overset{III}{R} = 93.72$
8.6494	7.6125	6.9538	6.2906
8.6496	7.6122	6.9536	6.2908
8.6496	7.6122	6.9537	6.2908
8.6495	7.6123	6.9536	6.2907

Didymsulfate.

$\overset{III}{R} = 140.2$	$\overset{III}{R} = 145.17$	$\overset{III}{R} = 144.53$
7.8589	11.2735	13.2030
7.8585	11.2731	13.2026
7.8583	11.2725	13.2029
7.8586	11.2723	13.2026
	11.2725	13.2027

Die erhaltenen Sulfatrückstände liefsen trotz des langen Erhitzens über den Punkt des beginnenden Siedens der Schwefelsäure keine Schwefelsäure mehr entweichen. Aufserdem waren die Rückstände noch klar in Wasser löslich. Nach den gewöhnlichen Vorstellungen lagen also neutrale Sulfate vor. Immerhin könnte man einwenden, dafs basisches Erdsulfat in einer konzentrierten Lösung von neutralem Sulfat vielleicht etwas löslich sei, und dafs die Beobachtung der vollkommenen Löslichkeit des Erhitzungsrückstandes noch nicht zu dem Schlufs der Abwesenheit von basischem Salz berechtige.

Hat sich während des Austreibens der überschüssigen Schwefelsäure nun in der That schon teilweise basisches Sulfat gebildet, so mufs es zunächst wunder nehmen, dafs diese Zersetzung bei weiterem Erhitzen auf dieselbe Temperatur plötzlich innehält, wo doch bei derartigen Zersetzungen das Gewicht der Substanz sich asymptotisch einem konstanten Grenzwerte zu nähern pflegt. Keinesfalls kann aber in diesem Falle das Gewicht des Sulfates bei zwei verschieden hohen Temperaturen unverändert bleiben; sicherlich mufs bei höherer Temperatur die Zersetzung fortschreiten, wenn schon bei niedrigerer Temperatur die Bildung von basischem Salz begonnen haben sollte. Die folgenden Versuche geben über das Verhalten der Erdsulfate in dieser Richtung Aufschlufs.

Die verwendeten Materialien waren:

	No. 1 Yttererde, beinahe weifs.	No. 2 Ytterbinerde schneeweifs.	No. 3 Terbinhaltige Yttererde gelb.
Tiegelgewicht =	7.4856	6.7979	8.1175
Tiegel + Oxyd =	7.9153	7.3003	8.4007
Tiegel + Sulfat =			
I.	8.5282	7.613	8.6800
	8.52	7.610	8.6797
	8.48	7.6083	8.6768
II.	8.3643	7.6066	8.6765
	8.3615	7.6064	8.6758
	8.361	7.6063	**8.6757**
	8.3578	7.6061	8.6759
	8.3578	**7.6060**	
	8.3582		
III.	**8.3568**	7.6059	**8.6757**
	8.3572	7.6061	8.6755
	8.3568	**7.6060**	8.6756
IV.	**8.3568**	**7.6060**	
	8.3570	7.6059	

Die Zahlen unter I stellen die Gewichte der Tiegel + Sulfate dar nach je achtstündigem Erhitzen auf der Eisenplatte mit dem Dreibrenner. Bei II wurde je acht Stunden mit direkter 3.8 cm hoher Bunsenflamme (geregelt mit einem Präzisionsgashahn) erhitzt, so dafs die Spitze derselben 8.6 cm vom Tiegelboden abstand. Weder Blei noch Zinn schmolzen hierbei, so dafs die Temperatur offenbar unter 228° lag, und doch war schon für Probe 2 und 3 Konstanz erreicht.

Bei III wurde mit einer 9 cm hohen Bunsenflamme, deren Spitze 4 cm vom Tiegel abstand, ebenfalls je 8 Stunden erhitzt; bei dieser Temperatur konnte Blei zum Schmelzen gebracht werden, die Erhitzung war also bis auf 325°, oder höher, gesteigert. Bei IV

endlich reichte die 11 cm hohe Flamme fast bis zum Boden des Tiegels; Zink oder Antimon schmolzen bei dieser Temperatur noch nicht, so dafs dieselbe noch unter 415° lag. Die Temperatur bei IV betrug wohl annähernd 370—380°, sie mufste nach obigem zwischen 325° und 415°, und zwar ziemlich viel höher als der Schmelzpunkt des Bleies (325°), liegen, da ja dieser bei III schon überschritten war.

Mit Ausnahme von Versuch No. 1 hatten die Erdsulfate schon unterhalb 228°, wenn auch nach langem Erhitzen, vollständig alle freie Schwefelsäure abgegeben. Betrachten wir das Sulfat der schwächsten Base, so behielt das Ytterbinsulfat (Versuch No. 2), das durch Hitze am leichtesten zersetzt werden mufs, und welches schon unterhalb 228° Gewichtskonstanz erreicht hatte, auch nach 40stündigem Erhitzen und Steigerung der Temperatur auf ca. 380° dasselbe Gewicht.

Die Äquivalentbestimmung der Gadoliniterden durch Überführung von Oxyd in wasserfreies Sulfat ist also vollkommen exakt durchführbar, wenn man das Abrauchen der überschüssig vorhandenen Schwefelsäure vorsichtig in der Art ausführt, dafs man die Temperatur der Tiegel zunächst auf 200—220° erhält und dann allmählich über 290°, den Punkt des beginnenden Siedens der Schwefelsäure, hinaus bis auf ca. 350° erhitzt. Man erhält auf diesem Wege neutrale Erdsulfate, welche frei sind von ungebundener Schwefelsäure, sowie andererseits von basischen Sulfaten. Sind die Versuchsbedingungen unter Benutzung von Präzisionsgashähnen einmal derartig geregelt, so geht die Überführung der Erden in Sulfate bei einer grofsen Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig, ohne dafs ununterbrochene Beaufsichtigung erforderlich ist, von statten.

Erhitzt man die Erdsulfate über den Schmelzpunkt des Antimons (430°), so tritt ganz allmähliche Zersetzung unter beständigem Gewichtsverlust des Sulfates ein.

Schliefslich ist nochmals darauf hinzuweisen, dafs die überschüssige Schwefelsäure möglichst ununterbrochen abgeraucht und die Tiegelinhalte vor Beendigung dieser Operation nicht abgekühlt an feuchter Luft stehen gelassen werden dürfen. Das Salz bläht sich in diesen Fällen auf und befindet sich nach fernerem Erhitzen in einem bedeutend feiner verteilten Zustande, so dafs der Tiegel weiter ausgefüllt ist; der Tiegelinhalt kann dann nicht mehr so gleichmäfsig

erhitzt werden, als wenn geringere Mengen von Sulfat in Krusten den Boden bedecken.

In solchem fein verteiltem, ungünstigeren Zustande befand sich die in der Tabelle (Seite 53) aufgeführte Yttererde No. 1; dementsprechend nahm dieses Sulfat auch erst etwas später Gewichtskonstanz an. Gleich ungünstig ist es, mehr als 0.5 g Erde zum Versuch zu verwenden, da auch hier die Erhitzung auf Gewichtskonstanz längere Zeit in Anspruch nimmt. Immerhin sind auch solche Bestimmungen durchführbar. So lieferten nach einem vorliegenden Beispiele 1.3073 g einer terbinhaltigen Yttererde, nach Überführung in Sulfat, genau dasselbe $\overset{III}{R}$ von 99.6 für dieses Yttriamaterial, wie bei einer anderen Bestimmung 0.2832 g desselben Oxydes. Es sind die Äquivalentbestimmungen mit 0.2—0.4 g Erde jedoch bedeutend schneller und zugleich mit ebenso scharfen Resultaten durchführbar.

Obige Methode zur Bestimmung des Verbindungsgewichtes der Erden ist unter den gekennzeichneten Bedingungen vollkommen einwandsfrei; in dieser Weise wurde sie bei den mitzuteilenden Untersuchungen über Erbium, Holmium, Terbium, sowie über neue Trennungsmethoden der Erden in Anwendung gebracht.

Bevor ich über die letzteren berichte, möchte ich eine kurze Zusammenstellung der bisher zur Trennung und Isolierung der Ytter- und Cerit-Erden verwandten Methoden, welche von Herrn Dr. A. Loose ausgeführt wurde, folgen lassen. In unseren gröfseren anorganischen Lehrbüchern und auch in einigen allgemein chemischen Sammelwerken finden sich allerdings zum Teil vorzügliche Monographien der seltenen Erden vor; man kann eine solche Zusammenstellung jetzt jedoch beträchtlich vollständiger gestalten, zumal gerade in den letzten Jahren viele Untersuchungen auf diesem Gebiete ausgeführt sind. Vielleicht ist die folgende, im Text möglichst kurz gefafste Übersicht auch durch die etwas andere Anordnung geeignet, den Überblick über die bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete zu erleichtern und beim Arbeiten über seltene Erden zur Auffindung der einschlägigen Litteratur behülflich zu sein.

Übersicht über die gebräuchlichsten Methoden zur Trennung der Oxyde aus der Cer- und Ytter-Gruppe,

zusammengestellt von Dr. A. Loose.

I. Trennung durch Auskrystallisieren von Doppelsalzen.

A. Kaliumsulfatdoppelsalze, von Berzelius zur Trennung der Gadolinit- und Ceriterden verwendet. Gefällt werden: Sc, Tr, Ce, La, Di,[1] Dp,[2] Sm,[3] jedoch auch Er.[4]

a. Als Modifikation: Natriumsulfatdoppelsalze zur Trennung von Ph und Tr einerseits,[5] von Y und Ce andererseits.[6]

B. Ammoniumnitratdoppelsalze zur Trennung von La und Di nach Auer v. Welsbach,[7] ebenso zur Trennung von La und Di nach Schottländer;[8] auch Cer fällt aus, wenn es in der CeO_2-Form vorhanden ist.[9]

a. Natriumnitratdoppelsalz verwendete Auer v. Welsbach zur Zerlegung des Didyms in Praseodidym und Neodidym (s. oben).

C. Kaliumoxalatdoppelsalze, von Delafontaine und Mosander zur Trennung von Er, Y und Di verwendet, da nur letzteres ein unlösliches Doppelsalz bildet.[10]

II. Trennung durch Ausfällen basischer Salze.

Diese Methode ist natürlich für sämtliche Erden anwendbar; dieselben scheiden sich in der Reihenfolge ihrer Basizität ab.

A. Abtreiben der Nitrate, Methode von Berlin, ausgearbeitet von Bahr und Bunsen. So stellte Marignac Tr dar, Nilson das Yb und Sc,[11] Cleve reines Er,[12] Cleve, ebenso Damour und Deville trennen in dieser Weise Ce, La und Di. Nach Krüss und Nilson[13] ist diese Methode unzulänglich.

Hierher ist auch die Methode von Frerichs zu rechnen, welcher die Nitratlösung von La und Di mit einer derart berechneten Menge von Schwefelsäure versetzt, dafs beim Eindampfen nur ein Teil der

---

[1] Mosander, *Journ. pr. Chem.* (1843). [2] Delafontaine.
[3] Bettendorf, *Lieb. Ann.* **263**.
[4] Nilson, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1882), Krüss, *Lieb. Ann.* **265**.
[5] Delafontaine, *Compt. rend.* **87**. [6] Erk, Naumann, *Jahrb.* (1870).
[7] *Monatsh. f. Chem.* (1885). [8] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892). [9] *Ibid.*
[10] Vergl. Krüss und Bröckelmann, *Lieb. Ann.* **265**.
[11] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879, 1880). [12] *Compt. rend.* **91**.
[13] *Lieb. Ann.* **265**, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1887, 1888).

Nitrate in Sulfat verwandelt wird. Durch gelindes Erhitzen werden dann nur die Nitrate in unlösliche basische Verbindungen verwandelt.[1]

B. Vermischen der Nitratlösungen mit Oxyd desselben Materials, wodurch beim Erwärmen basische Nitrate ausfallen. Ebenso verfährt SCHOTTLÄNDER zur Trennung von La und Di.[3] Schon früher hat HERMANN eine ähnliche Methode zur Trennung von La und Di benutzt; auch ERK und CLEVE.

Hierher zu rechnen ist auch die Methode von FRERICHS,[4] welcher La und Di dadurch trennt, dafs er Chlor über die Oxyde leitet. Dabei bilden sich Didymchlorid und Lanthanoxychlorid; diese setzen sich in wässeriger Lösung zu Didymoxyd und Lanthanchlorid um.

C. Zersetzung mit viel Wasser. So werden hauptsächlich basische Cersalze abgeschieden. BUNSEN und VOGLER;[5] HERMANN; HEUMANN.

III. Trennung durch partielles Ausfällen der Erden in verschiedenen anderen Verbindungsformen.

A. Mit Ammoniak: Nach MOSANDER und DELAFONTAINE; CLEVE[6] benutzte dieses Verfahren zur Reinigung von Sm, sowie zur Trennung von La und Di.[7] CROOKES suchte auf diesem Wege die Yttererde in 5 resp. 8 Bestandteile zu zerlegen.[8] LECOQ DE BOISBAUDRAN kam teilweise auf diesem Wege zur Entdeckung seines Dysprosiums aus dem Holmium CLEVES;[9] vergl. auch KRÜSS.[10]

B. Mit Anilin in alkoholischer Lösung.[11]

C. Mit Oxalsäure: Nach MOSANDER und DELAFONTAINE; BUNSEN, sowie ZSCHIESCHE trennen so La und Di.

D. Mit Ameisensäure: Nach DELAFONTAINE, sowie MARIGNAC zur Darstellung des Terbins; ebenso zur Gewinnung des Philippiums nach DELAFONTAINE.[12]

E. Mit überschüssigem Ammonkarbonat: Dadurch wird nur Di gefällt nach MARIGNAC; ebenso nach KRÜSS.[13]

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1874).
[2] AUER V. WELSBACH, *Monatsh. f. Chem.* (1884).
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892). [4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1874).
[5] *Journ. pr. Chem.* (1858). [6] *Compt. rend.* **97**. [7] *Bull. soc. chim.* **21**.
[8] *Chem. News.* **54**. [9] *Compt. rend.* (1886). [10] *Lieb. Ann.* **265**.
[11] KRÜSS, *Lieb. Ann.* **265**, 1. [12] *Compt. rend.* **87**. [13] *Lieb. Ann.* **265**.

IV. Trennung durch partielle Löslichkeit.

A. In Wasser: La und Di werden als Sulfate in Eiswasser eingetragen und die Lösung dann auf 40° erwärmt. Lanthansulfat scheidet sich ab. MOSANDER; HOLZMANN; KRÜSS und BRÖCKELMANN.[1]

B. In Alkohol: Zur Darstellung von reinem Didymnitrat.[2] Zur Trennung von Decipium- und Didymsulfat.[3]

C. In Säuren: MOSANDER und DELAFONTAINE benutzten die partielle Löslichkeit der Oxalate in Salpetersäure zur Trennung. HOLZMANN[4] trennt so La und Di; ersteres ist als Oxalat leichter löslich in Salpetersäure. Ebenso verfährt MARIGNAC.[5]

V. Trennung durch Oxydation.

Hier kommt nur das Cer in Betracht.

A. Auf trockenem Wege: Durch Glühen der Ceriterdenitrate oxydiert sich Cer zu CeO_2; La und Di bleiben unverändert und lösen sich in verdünnter Salpetersäure. MOSANDER.

DEBRAY[6] schmilzt die Nitrate der Ceriterden mit Kalisalpeter, wodurch Cer oxydiert wird.

BUNSEN[7] glüht die Oxyde mit Magnesiumoxyd; das gebildete CeO_2 wird in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung in verdünnte Salpetersäure gegossen, wobei basisches Cerdioxyd ausfällt; diese Methode wurde jedoch von BUNSEN selbst wieder aufgegeben.

AUER V. WELSBACH führt Cer in CeO_2 über und läfst es dann als Ammoniumdoppelnitrat auskrystallisieren.[8] Ähnlich verfährt SCHOTTLÄNDER.[9]

B. Auf nassem Wege: Durch Einleiten von Chlor in die mit Alkali im Überschufs versetzte Lösung von Erdsalzen wird nur Cer als CeO_2 gefällt; die übrigen Hydroxyde gehen als Chloride in Lösung. MOSANDER[10] gelangte so zur Entdeckung des Lanthans.

Durch Einleiten von Chlor in die mit Natriumacetat versetzte Lösung der Chloride, oder durch Kochen der mit Natriumacetat versetzten Lösung der neutralen Chloride mit unterchlorigsaurem Natron wird ebenfalls CeO_2 gefällt. POPP.[11]

---

[1] *Lieb. Ann.* **265**. [2] BRÖCKELMANN, *Lieb. Ann.* **265**. [3] DELAFONTAINE.
[4] *Jahrb.* LIEBIG und KOPP (1862). [5] *Ann. Chim. Phys.* [3], **27**.
[6] *Compt. rend.* (1883). [7] *Ann. Chem. Pharm.* **105**.
[8] *Monatsh. f. Chem.* (1884). [9] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892).
[10] *Journ. pr. Chem.* **30**, 1843. [11] *Ann. Chem. Pharm.* **131**.

WINKLER trennt Ce, La, Di, indem er die Chloridlösung mit Quecksilberoxyd versetzt und Kaliumpermanganat bis zur Rotfärbung zusetzt. Ce und Di fallen aus.[1] Ebenso verfährt STOLBA.[2]

Nach GIBBS werden die Ceriterden als Nitrate mit PbO_2, nach ZSCHIESCHE[3] als Sulfate mit Pb_3O_4 und Salpetersäure erhitzt, wobei CeO_2 ausfällt.

Überblicken wir die hier aufgeführte grofse Anzahl von Trennungsmethoden, so sehen wir, dafs im Verhältnis zu der Anzahl von Erden, die man trennen will, ein ungewöhnlicher Apparat aufgeboten ist. Trotzdem können auch jetzt noch nicht ohne Kombination, oder zuweilen sehr häufig wiederholte Anwendung der einzelnen Methoden auch nur zwei dieser Erden quantitativ voneinander getrennt werden. Dieses Verhalten erschwert die Untersuchung dieser Körper aufserordentlich, insbesondere wenn festgestellt werden soll, ob eine einheitliche, oder zusammengesetzte Erde vorliegt. Vielleicht bringen die Ergebnisse der folgenden Versuche in dieser Richtung einigen Nutzen.

Schliefslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. KARL HOFMANN für seine vorzügliche Unterstützung bei Ausführung obiger Versuche auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* (1865.) [2] *Böhm. Ges. d. Wissensch. Ber.* (1878.)
[3] *Journ. pr. Chem.* **107**.

Elektrolyse von Lösungen seltener Erden.

Von

Gerhard Krüss.

I.

Mit zwei Figuren im Text.

Eine Erdchloridlösung verhält sich bei der Elektrolyse wie die Lösung eines Hydroxydes in verdünnter Salzsäure; es entwickelt sich $(Cl)_2$ und $(H)_2$ an den Elektroden, die Erdchloridlösung verliert mehr und mehr Salzsäure und läfst, entsprechend der Verminderung des Lösungsmittels, Hydroxyd in wachsender Menge ausfallen.

In dieser Weise kann man aus den Chloridlösungen von Gemischen seltener Erden je nach Stärke und Dauer des benutzten Stromes wechselnde Mengen von Erden entfernen, wobei zu erwarten ist, dafs diejenigen Basen, welche sich Salzsäure gegenüber am schwächsten verhalten, zunächst als Hydroxyde ausfallen, sowie man einen Teil der Salzsäure durch Elektrolyse zersetzt. Die stärkeren Basen werden als beständigere Chloride noch in Lösung bleiben. — Um einer Chloridlösung seltener Erden die Salzsäure in allen Teilen der Flüssigkeit möglichst gleichmäfsig[1] zu entziehen, kamen Elektroden mit grofser Oberfläche zur Anwendung. Die hierbei benutzte Versuchsanordnung war die folgende:

Die möglichst neutrale[2] Lösung des Erdchlorides, die etwa 3 g Erde auf 200 ccm Lösung enthielt, wurde in ein Becherglas von 15 cm Durchmesser gegeben. Der inneren Peripherie des letzteren entlang erstreckte sich die negative Elektrode; dieselbe bestand aus einem Kupferdrahtnetz, in Gestalt eines Zylindermantels, und reichte vom Boden des Gefäfses bis zur Oberfläche der Flüssigkeit. Als positiver Pol diente die Kohle eines Bunsenelementes, welche, in der Axe des Glases stehend, durch Glasstäbe von der Be-

---

[1] Dieses ist erforderlich, um zu verhindern, dafs an verschiedenen Stellen der Flüssigkeit der Salzsäuregehalt ungleich wird, und hierdurch schwache und starke Basen aus der Reihe der seltenen Erden sich aus den verschiedenen Teilen der Lösung gleichzeitig abscheiden.

[2] Durch Abdampfen auf dem Wasserbade zu erreichen.

rührung mit dem negativen Pol ausgeschlossen war. Den Strom lieferten vier BUNSENelemente, welche hintereinander — der Zinkpol des einen mit dem Kohlepol des anderen Elementes verbunden — geordnet waren. Dabei erwärmte sich die Flüssigkeit auf 40° und schied innerhalb 10 Minuten 0.4 g Erde als schweres, dichtes Hydroxyd ab; das Aussehen der Fällung ist ein ganz anderes als dasjenige des voluminösen, leichten Niederschlages, wie man ihn durch Ammoniakfällung aus Chloridlösungen seltener Erden erhält. Die durch Elektrolyse erhaltene erste Ausscheidung wurde abfiltriert, das Filtrat abermals ungefähr 10 Minuten dem Strom in gleicher Weise ausgesetzt und so eine zweite, dritte u. s. w. Fraktion von Hydroxyd aus dem angewandten Gemische seltener Erden ausgeschieden. Um die Wirkungsweise dieses Verfahrens zu zeigen, sei ein Versuch mitgeteilt, bei welchem eine Yttererde in Chloridlösung der Elektrolyse unterworfen wurde:

Die angewandte Yttria war analysiert; aus dem Resultat der Äquivalentbestimmung berechnete sich: $\overset{III}{R} = 97.1$ für die vorliegende Erde. Sie war das zweite Glied einer Fraktionsreihe, in welche ein gröfseres Yttriamaterial durch Fällen von Erdchlorid mit Anilin in alkoholischer Lösung zerlegt worden war:

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung
$\overset{III}{R} = 99.58$	$\overset{III}{R} = 97.7$	$\overset{III}{R} = 102.5$

Dieses, graphisch dargestellt, ergiebt Fig. 1. — Durch Anilin, wie durch Ammoniak wird in der 1. Fällung im allgemeinen schwächer basisches Oxyd als in der 2. Fällung, und in der 3. Fraktion stärkere Basen als in der 2. Fällung niedergeschlagen; Bestandteile der 1., wie auch der 3. Fällung[1] müssen nach dem allgemeinen Verhalten der seltenen Erden zum Teil auch in der 2. Fällung vorhanden sein. Bei weiterer Verarbeitung der letzteren nach einer Methode, welche die Bestandteile auch dieser Fraktion (No. 2) wiederum nach ihrer Basizität ordnet, müfste sich eine ähnliche Fraktionsreihe aus Fällung No. 2 ergeben, wie sie durch oben aufgeführte Fraktionen in Fig. 1 durch das ursprüngliche Material dargestellt ist.

Figur 1.

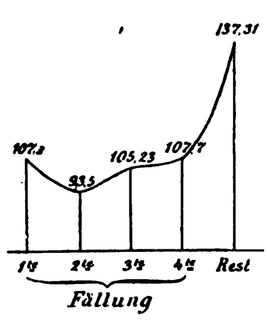
Die soeben charakterisierte, unreine Yttria (2. Fällung, $\overset{III}{R} = 97.7$) wurde nun in Chloridlösung der Elektrolyse unterworfen und durch

[1] $\overset{III}{R}$ von Fraktion 1, wie von Fraktion 3 ist im obigen Falle $>$ $\overset{III}{R}$ von Fraktion 2.

partielle Ausscheidung von Hydroxyd in fünf Fraktionen zerlegt. — Zur Ausscheidung der einzelnen Niederschläge waren je 10 Minuten erforderlich. Nach Bestimmung des Verbindungsgewichtes der Erden berechnen sich folgende mittlere Werte für $\overset{III}{R}$ in den einzelnen Anteilen:

Abscheidungen durch Elektrolyse				
No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	Rest
107.39	93.5	105.23	107.7	137.31

was, graphisch dargestellt, Fig. 2 ergiebt.



Figur 2.

Es entspricht diese Kurve vollkommen den Erwartungen, wie man sie in Bezug auf die Zerlegung des Materiales $\overset{III}{R} = 97.1$, entsprechend Fig. 1, haben konnte, ja es steigen die beiden Äste der Kurve, rechts und links vom Minimum ($\overset{III}{R} = 93.5$) jetzt noch bedeutend steiler an, als in Fig. 1.

Hiernach scheint die Elektrolyse von Lösungen seltener Erden ein geeignetes Mittel zur Verarbeitung der Erden darzubieten; die Untersuchung dieses Gegenstandes wird fortgesetzt. — Obige Versuche wurden von Herrn Assistent Dr. Karl Hofmann durchgeführt, wofür ich demselben zu Dank verpflichtet bin.

Chemisches Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Fluorsulfonsäure.

Von

T. E. Thorpe und W. Kirman.[1]

Flüssiger Fluorwasserstoff wirkt, wie Gore angiebt, mit grofser Heftigkeit auf flüssiges Schwefeltrioxyd ein. Trägt man dafür Sorge, die beiden Körper im geeigneten Verhältnis und bei möglichst niedriger Temperatur zu mischen, so ist das Reaktionsprodukt eine bewegliche farblose Flüssigkeit, die sich wie die von Williamson entdeckte Chlorsulfonsäure verhält, und die deshalb passend als Fluorsulfonsäure bezeichnet werden kann.

Zur Darstellung der Fluorsulfonsäure bedienten wir uns des Platinapparates, den der eine von uns schon gemeinsam mit Herrn F. J. Hambly benutzt hatte[2] zur Darstellung des flüssigen Fluorwasserstoffs, der für die Versuche über die Dampfdichte des Körpers erforderlich war. Eine Quantität Schwefeltrioxyd, dargestellt durch gelindes Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäureanhydrid (bezogen von den Herren Chapmann und Messel) und Phosphorpentoxyd, wurde in die Vorlage, deren Gewicht bekannt war, überdestilliert. Nach nochmaligem Wägen, wodurch man die vorhandene Menge Schwefeltrioxyd feststellte, wurde die Vorlage mit der Retorte verbunden, in welcher man eine Quantität von Fluorkalium-Fluorwasserstoff erhitzte. Das Kondensationsrohr und die Vorlage wurden durch eine Mischung von Eis und Chlorcalcium abgekühlt. Man wandte das Doppelfluorid in solcher Menge an, dafs die Gegenwart eines Überschusses an Fluorwasserstoff in der Vorlage über die zur Bildung der Verbindung $SO_2.OH.Fl$ nötige Menge hinaus festgestellt werden konnte, was eine abermalige Wägung der Vorlage bewies. Um den ungebundenen Fluorwasserstoff zu entfernen, wurde die Vorlage nebst Inhalt auf eine Temperatur zwischen 25° und 35° erwärmt und durch die Flüssigkeit ein Strom trockener Kohlensäure geleitet. Von einem der Präparate verlor eine Probe, welche etwa 60 g wog, durch diese Behandlungsweise folgendermafsen an Gewicht:

---

[1] Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von Hermann Moraht.

[2] *Chem. Soc. Trans.* (1889), 163.

nach $4^1/_2$ Stunden 2.1 g, nach 6 weiteren Stunden 0.85 g, nach fernerer zweistündiger Behandlung 0.4 g, und nach siebenstündigem fortgesetzten Verfahren, währenddessen der Kohlensäurestrom zeitweilig sehr heftig war, 1,5 g. Ein Teil dieses Verlustes, namentlich während des letzteren Zeitraums, rührt zweifellos sowohl von einer Verflüchtigung der Fluorsulfonsäure, als von dem Verjagen etwa noch gelösten Fluorwasserstoffs her. Nach der zweiten Periode zeigte eine Analyse der Flüssigkeit, dafs das Verhältnis von SO_3 zu HFl = 1 zu 1.15 war, nach der letzten Periode ergab das Mittel von zwei übereinstimmenden Analysen das Verhältnis 1 : 1.13.

Die Analyse von Fluorsulfonsäure ist mit einiger Schwierigkeit verbunden wegen der aufserordentlichen Energie, mit welcher der Körper auf Wasser einwirkt; die Zersetzung ist in der That von fast explosiver Heftigkeit. Am besten führt man diese Operation nach unserer Erfahrung in folgender Weise aus: etwa 1 ccm der Flüssigkeit wurde in ein kleines Platinrohr eingefüllt. Dieses liefs man dann in destilliertes Wasser gleiten, welches sich in einer Platinflasche von solchen Dimensionen befand, dafs das Wasser mit der Flüssigkeit nicht in Berührung kam, solange die Flasche vertikal verblieb. Nun wurde die Flasche fest mittelst eines Kautschukstopfens verschlossen und mit Eis umgeben. Nach einiger Zeit neigte man die Flasche vorsichtig derart, dafs die Flüssigkeiten zur Mischung gelangten. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung und einigem Stehen wurde die Lösung in eine Platinschale gespült und ihr Säuregehalt bestimmt durch Titration mit einer Normallösung von reiner Soda; danach fällte man die Schwefelsäure durch Zusatz von Chlorbaryum und Salzsäure. Nach dem Wägen wurde das Baryumsulfat auf etwa beigemengtes Fluorid geprüft, und wenn solches zugegen war, bestimmte man seine Menge durch Erhitzen mit reiner Schwefelsäure, Glühen und abermaliges Wägen. Die Gewichtszunahme rührte von der Umsetzung von $BaFl_2$ in $BaSO_4$ her, so dafs man durch Subtraktion des Gewichtes $BaFl_2$, das dieser Abweichung vom ersten Gewicht des Niederschlages entsprach, die wirkliche Menge $BaSO_4$ und daraus die Menge SO_3 erhielt. Der Gesamtsäuregehalt der Lösung wurde in Zahlen für SO_3 bestimmt, die Differenz ergab also das Äquivalent von SO_3 für Fluorwasserstoffsäure. Die Menge Fluorbaryum, die mit dem Baryumsulfat gefällt wurde, wechselte zwischen 0.8 und 1.5% vom Gewicht des Niederschlages.

Die Resultate einer auf diese Weise ausgeführten Analyse ergaben:

SO_3.......	1.0891 g
HFl.......	0.3053 „

oder 1 Molekül SO_3 auf 1.11 Moleküle HFl.

Zwei Analysen eines späteren Präparates ergaben:

SO_3	0.8797 g	0.7871 g
HFl	0.2516 „	0.2196 „

was einem Verhältnis von 1 Molekül SO_3 zu 1.14, bezw. 1.12 Molekülen HFl entspricht.

Um den Siedepunkt der Fluorsulfonsäure zu bestimmen, wurde eine kleine Platinretorte dem Kondensationsrohr des Fluorwasserstoff-Apparates angepafst. Die Retorte war mit einem Halsstück versehen, in welches ein dünnes, am Boden geschlossenes Platinrohr eingeschoben wurde, um als Thermometergefäfs zu dienen. Destillierte man Wasser in diesem Apparat, so zeigte das benutzte Thermometer 99°.3 an unter dem Barometerdruck von 764.6 mm bei 17°. Da der wahre Siedepunkt des Wassers unter diesen Bedingungen 100°.2 ist, betrug die Korrektion + 0°.9. Etwa 30 g Fluorsulfonsäure wurden in die Retorte gefüllt und vorsichtig erhitzt. Die Temperatur, wie man sie am Thermometer ablas, stieg schnell bis 158° und wuchs dann langsam bis 160°, bei welcher Temperatur fast die ganze Flüssigkeit überdestillierte. Die Resultate von vier verschiedenen Destillationen, korrigiert für Beobachtungsfehler und herausragenden Faden, ergaben

(1) 163°.3 (2) 162°.3 (3) 162°.0 (4) 162°.9.

Demgemäfs kann man als Siedepunkt der Fluorsulfonsäure ohne merklichen Fehler 162°.6, den Mittelwert aus den vorstehenden Bestimmungen, annehmen.

In Wirklichkeit kann Fluorsulfonsäure, gleich der Chlorsulfonsäure, nicht ohne gröfsere oder geringere Zersetzung destilliert werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sie dabei eine gröfsere oder geringere Menge von Sulfuryl-Difluorid, analog dem Sulfuryldichlorid, das Behrend durch Erhitzen von Chlorsulfonsäure unter Druck erhielt:

$$2(SO_2.OH.Fl) = SO_2Fl_2 + H_2SO_4.$$

Der Beweis für diese Voraussetzung wird durch die Thatsachen erbracht, dafs das Verhältnis von HFl zu SO_3 im Destillat kontinuierlich durch aufeinanderfolgende Destillationen wächst, und dafs schliefslich stets ein Rückstand von Schwefelsäure in der Retorte

hinterblieb. SO_2Fl_2 würde bei Zersetzung mit Wasser natürlich das Verhältnis von $1SO_3$ zu 2HFl liefern.

Nach dem Vertreiben des Überschusses an HFl durch trockene Kohlensäure war also das Verhältnis von SO_3 zu HFl = 1 zu 1,11; nach mehreren Destillationen war das Verhältnis = 1 zu 1,37. In einer zweiten Beobachtungsreihe war vor der Destillation das Verhältnis von SO_3 zu HFl = 1 zu 1.13; nach dem Destillieren war es = 1 zu 1.32 und 1 zu 1.30 (2 Analysen). Die abermals destillierte Flüssigkeit ging, wie man fand, bei 163°.6 über, was nur wenig höher ist, als das Mittel der eben angegebenen verschiedenen Siedepunkte.

Wir hegen geringen Zweifel, dafs Sulfuryldifluorid leicht durch Behrends Methode erhalten werden kann, d. h. durch Erhitzen von Fluorsulfonsäure in einem verschlossenen Platingefäfs auf eine genügend hohe Temperatur.

Fluorsulfonsäure ist eine dünne, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und unter geringer Zersetzung bei 162°.6 siedet. Sie besitzt schwach stechenden Geruch und wirkt nur wenig auf die trockene Haut ein; sie fühlt sich bei der Berührung fettig an und besitzt nicht die hochgradig blasenziehende Wirkung des Fluorwasserstoffs. Sie greift Glas nur langsam an, schneller bei Gegenwart von feuchter Luft; auf Blei wirkt sie rasch unter Bildung von Bleisulfat und -fluorid ein.

Es ist bemerkenswert, dafs Fluorsulfonsäure bei einer beträchtlich höheren Temperatur siedet, als die analoge Chlorsulfonsäure, deren Siedepunkt der eine von uns[1] bei 155°.3 fand. Diese Thatsache hängt möglicherweise zusammen mit dem verhältnismäfsig hohen Siedepunkt des Fluorwasserstoffs im Vergleich mit dem des Chlorwasserstoffs.

Royal College of Science. South Kensington. London.

[1] Thorpe. *Chem. Soc. Trans.* (1880), 358.

Studien über das Monomagnesiumphosphat.

Von

JULIUS STOKLASA.

II.[1]

Einfluſs der Wärme auf das Phosphat.

Das Präparat No. III ($MgH_4P_2O_8 + 2H_2O$)[2] war, wie folgt, zusammengesetzt:

MgO	15.42 %
P_2O_5	55.61 %
H_2O	28.54 %

2.489 g wurden zwei Stunden bei der Temperatur von 100° C. getrocknet. Der Verlust an Wasser war 14,13 %. Durch Trocknen von 110—170° C. hat das Präparat 14.17 % Wasser abgegeben. Es ist also ersichtlich, daſs das Monomagnesiumphosphat durch Einwirkung der Temperatur von 100—170° C. zwei Molekel Wasser verliert.

Das wasserfreie Präparat bildet weiſse, undurchsichtige kleine Krystalle. Die Analysenresultate entsprechen der Formel $MgH_4(PO_4)_2$, und zwar:

Gefunden:		Berechnet:	
MgO	18.39 %	MgO	18.34 %
P_2O_5	65.23 %	P_2P_5	65.15 %
H_2O	16.14 %	H_2O	16.51 %.

In Wasser löst es sich ohne Zersetzung im Verhältnisse 1 : 5, jedoch sehr langsam. An der Luft bleibt es unverändert und zieht auch nach 30 Tagen kein Wasser an. Weitere Versuche wurden immer mit in einer Platinschale abgewogenen Menge des Monomagnesiumphosphates durchgeführt, und zwar wurden zu jedem Versuche 2—3 g Substanz verwendet.

2.5341 g Substanz wurden zwei Stunden bei 175° C. getrocknet. Der Wasserverlust war 16.20 %, also 2.03 % chemisch gebundenes

[1] Erste Mitteilung s. *Diese Zeitschr.* **1**, 307—312.

[2] *Diese Zeitschr.* **1**, 308.

Wasser. Das getrocknete Monophosphat wurde in 500 ccm Wasser aufgelöst. Die Lösung war vollständig klar.

Die vorgenommene Analyse ergab:

P_2O_5 (mittelst Molybdänlösung bestimmt)..... 55.74%
MgO .... 15.54%.

Wird die Phosphorsäure mittelst der Uranlösung bestimmt, so erhält man immer niedrigere Resultate als mittelst Molybdänlösung. Diese Differenz verursacht die Phosphorsäure, welche in der Lösung als Monomagnesiumpyrophosphat vorhanden ist. Setzt man zu der Lösung einige Tropfen Salpetersäure, so bildet sich das Monomagnesiumorthophosphat.

Die Uranmethode liefert keine genaue Resultate, und dieselben sind nur annähernd, wie ich schon in meiner früheren Abhandlung in der *„Zeitschr. anal. Chem.“* [1890] (Einfluſs der Wärme auf das Monocalciumphosphat) bemerkte.

In der oben besprochenen Lösung wurden 14.54% Phosphorsäure als Monomagnesiumpyrophosphat gefunden.

Bei der Temperatur von 184° C. beträgt der Wasserverlust nach zwei Stunden dauerndem Trocknen 17.93%.

Zur weiteren Beobachtung wurden wieder 2.680 g Monomagnesiumphosphat abgewogen und bei 175° C. getrocknet. Nachdem die Temperatur auf 183—184° C. erhöht wurde, erfolgte eine neue Zersetzung. Die Differenz im Gewichte ergab 17.96% Wasser, was 3.79% chemisch gebundenem Wasser entspricht.

Die Lösung (in 500 ccm Wasser) der getrockneten Substanz war vollkommen klar; dieselbe wurde mit Salpetersäure gekocht, und die Analyse ergab folgende Resultate:

P_2O_5 (mittelst Molybdänmethode bettimmt)... 55.73%
MgO 15.60%
P_2O_5 als Monomagnesiumpyrophosphat bestimmt 28.27%.

Zu dem nachfolgenden Versuche wurden 2.237 g Monomagnesiumphosphat abgewogen und getrocknet. Bei 196° C. trat wieder eine Zersetzung ein. Die Substanz hat 19.49% Wasser verloren, also 5.07% chemisch gebundenes Wasser.

Die klare Lösung enthielt:

P_2O_5 (mit Salpetersäure behandelt und mittelst Molybdänlösung bestimmt) .55.80%
MgO 15.68%
P_2O_5 als Monomagnesiumpyrophosphat 42.31%

Wurde die Temperatur bei einer neu abgewogenen Menge bis 205° C. erhöht, so trat eine weitere Zersetzung ein. Die Gewichtsabnahme ergab 21.42% Wasserverlust, was 7.25% chemisch gebundenem Wasser entspricht. Die Analyse der klaren Lösung lieferte folgende Resultate:

P_2O_5 (mit Salpetersäure behandelt u. mittelst Molybdänlösung bestimmt). . 55.63%
MgO 15.62%
P_2O_5 als Monomagnesiumpyrophosphat 53.02%

Vergleicht man die bisher erzielten Resultate untereinander, so sind bei dem erscheinenden Prozesse des Trocknens vier Phasen zu beobachten.

I. Der Verlust des Krystallwassers. Durch zwei Stunden dauernde Wirkung der Temperatur von 100—170° C.: $4MgH_4(PO_4)_2 \times 2H_2O = 4MgH_4(PO_4)_2 + 8H_2O$.

Die berechnete Menge des Krystallwassers beträgt: 14.17%
gefunden: 14.13—14.17%.

II. Die Zersetzung des Monomagnesiumphosphates in das Pyrophosphat neben Monophosphat. In dem Falle beobachtet man wieder drei Phasen des laufenden Prozesses:

a) Einwirkung der Temperatur bei 175—176° C.

$$4MgH_4(PO_4)_2 . 2H_2O = 3MgH_4(PO_4)_2 + MgH_2P_2O_7 + 9H_2O.$$

Berechnet:
$MgH_4(PO_4)_2 = 64.37\%$ entspricht $P_2O_5 = 41.93\%$
$MgH_2P_2O_7 = 19.68\%$ „ „ $= 13.97\%$
$H_2O = 15.94\%$ 55.90% gesamt P_2O_5.

Gefunden:
P_2O_5 als $MgH_4(PO_4)_2 = 41.20\%$ } 55.74% gesamt P_2O_5.
„ „ $MgH_2(PO_4)_2 = 14.54\%$ }
H_2O . . . . $= 16.20\%$

b) Einwirkung der Temperatur bei 184° C.

$$4MgH_4(PO_4)_2 . 2H_2O = 2MgH_4(PO_4)_2 + 2MgH_2P_2O_7 + 10H_2O.$$

Berechnet:
$MgH_4(PO_4)_2 = 42.90\%$ entspricht $P_2O_5 = 27.94\%$ } 55.88% gesamt P_2O_5.
$MgH_2P_2O_7 = 39.34\%$ „ „ $= 27.94\%$ }
$H_2O = 17.76\%$

Gefunden:
P_2O_5 als $MgH_4(PO_4)_2 = 27.46\%$ } 55.73% gesamt P_2O_5.
„ „ $MgH_2P_2O_7 = 28.27\%$ }
H_2O . . . . $= 18.00\%$

c) Einwirkung der Temperatur bei 196° C.

$$4MgH_4(PO_4)_2 . 2H_2O = MgH_4(PO_4)_2 + 3MgH_2P_2O_7 + 11H_2O.$$

Berechnet:

$MgH_4(PO_4)_2 = 21.45\%$ entspricht $P_2O_5 = 13.97\%$
$MgH_2P_2O_7 = 59.05\%$ „ „ $= 41.93\%$ } 55.90% gesamt P_2O_5.
$H_2O = 19.49\%$

Gefunden:

P_2O_5 als $MgH_4(PO_4)_2 = 13.49\%$
„ „ $MgH_2P_2O_7 = 42.31\%$ } 55.80% gesamt P_2O_5.
H_2O .... $= 19.24\%$

III. Die Zersetzung des Monomagnesiumphosphates in Monomagnesiumpyrophosphat.

Die Wirkung der Temperatur bei 205° C.

$$4MgH_4(PO_4)_2 . 2H_2O = 4MgH_2P_2O_7 + 12H_2O.$$

Berechnet:

$MgH_2P_2O_7 = 78.74\%$ entspricht $P_2O_5 = 55.90\%$
$H_2O = 21.26\%$

Gefunden:

P_2O_5 als $MgH_2P_2O_7 = 55.02\%$
H_2O .... $= 21.42\%$.

Die eben besprochenen thermischen Erscheinungen in verschiedenen Stadien der Temperatur beweisen klar, dafs die Stabilität dieser Verbindung durch den Einflufs der Temperatur von 175° C. (zweistündiges Trocknen) sich ändert und die Zersetzung des Monomagnesiumphosphates den kritischen Punkt bei 205° C. erreicht. Das Monomagnesiumpyrophosphat, wie man es aus diesen Phasen des laufenden Prozesses ersieht, bildet sich nur allmählich, die Zersetzungsenergie ist weit geringer, als bei den Monophosphaten des Calciums, Baryums und des Strontiums. Der Verlust des Krystallwassers beträgt durch Trocknen von 100—170° C. 14.17%; das Konstitutionswasser erreichend bis 7.08% (die Analysenresultate ergaben 7.25%), also im ganzen drei Molekel Wasser.

IV. Vollständige Zersetzung des Monomagnesiumpyrophosphates.

Steigt die Temperatur über 205° C., so zersetzt sich das Monomagnesiumpyrophosphat, und es bildet sich unter Freiwerden des Wassers das Metaphosphat:

$$MgH_2P_2O_7 = Mg(PO_3)_2 + H_2O.$$

Wirk. der Temp. durch 2 Stunden bei		der gesamte Wasserverl.	
Wirk. der Temp. durch 2 Stunden bei	210° C.:	der gesamte Wasserverl.	= 22.04%
„ „ „ „ „ „ „	220° C.	„ „ „	= 22.42%
„ „ „ „ „ „ „	230° C.	„ „ „	= 23.07%
„ „ „ „ „ „ „	240° C.	„ „ „	= 23.28%
„ „ „ „ „ „ „	250° C.	„ „ „	= 23.34%
„ „ „ „ „ „ „	260° C.	„ „ „	= 23.64%
„ „ „ „ „ „ „	270° C.	„ „ „	= 23.62%
„ „ „ „ „ „ „	280° C.	„ „ „	= 23.66%
„ „ „ „ „ „ „	290° C	„ „ „	= 25.80%
„ „ „ „ „ „ „	295° C.	„ „ „	= 26.99%
„ „ „ „ „ „ „	300° C.	„ „ „	= 28.07%
„ „ „ „ „ „ „	303° C.	„ „ „	= 28.50%

Bei 303° C. wurde die Zersetzung beendet.

Anfangs bei 210—230° C. war die Zersetzung einigermaſsen intensiv, jedoch sie lieſs nach und war bei 290° C. wieder mehr lebhaft.

Nach der Formel: $MgH_4(PO_4)_2 = Mg(PO_3)_2 + 5H_2O$

berechnet:		gefunden:	
$Mg(PO_3)_2$	= 71.65%	$Mg(PO_3)_2$	= 71.03%
H_2O	= 28.35%	H_2O	= 28.50%

Das Metaphosphat war glasartig und weiſs.

Die Analyse ergab:	Nach der Formel berechnet:
P_2O_5 . . . . . 77.68%	P_2O_5 . . . . . 78.02%
MgO 21.64%	MgO 21.98%

Beobachtet man näher den Effekt der einzelnen thermischen Erscheinungen der Monophosphate des Calciums, Strontiums, Baryums und des Magnesiums, so ersieht man, daſs deren Stabilität gegen den Einfluſs der Temperatur sehr verschieden ist und die Zersetzung auch nicht gleich durchläuft.

Treten wir jedoch zu der Konstitution der Monophosphate und deren Löslichkeit in Wasser.

$CaH_4(PO_4)_2.H_2O$		$SrH_4(PO_4)_2.H_2O$	
Berechnet:	Gefunden:	Berechnet:	Gefunden:
CaO . . 22.22%	CaO . . 22.36%	SrO . . 34.49%	SrO . . 34.29%
P_2O_5 . 56.35%	P_2O_5 . 56.67%	P_2O_5 . 47.46%	P_2O_5 . 47.40%
H_2O . . 21.43%	H_2O . . 21.53%	H_2O . 18.05%	H_2O . 18.00%

$BaH_4(PO_4)_2.H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
BaO . 40.69%	BaO . 40.72%
P_2O_5 43.84%	P_2O_5 . 43.60%
H_2O . 15.47%	H_2O . 15.21%.

Durch Wasser werden sie bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

$MgH_4(PO_4)_2 . + 2H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
MgO .15.74%	MgO .15.42%
P_2O_5 .55.90%	P_2O_5 .55.61%
H_2O..28.35%	H_2O..28.54%.

Durch Wasser wird es überhaupt nicht zersetzt.

Bemerkenswert und auffallend ist das Verhältnis zwischen der steigenden Menge des Oxyds und der abnehmenden Menge des Wassers, wenn man die Atomgewichte der einzelnen Metalle der betreffenden Monophosphate berücksichtigt,

Mg	Ca	Sr	Ba
24.38	40	87.2	136.8
MgO = **15.74%**	CaO = **22.22%**	SrO = **34.49%**	BaO = **40.69%**
H_2O = **28.35%**	H_2O = **21.43%**	H_2O = **18.05%**	H_2O = **15.47%**.

Durch die vergleichenden Versuche habe ich bewiesen, dafs bei dem Monocalciumphosphate der höchste thermische Effekt der Zersetzung in Metaphosphat und Wasser bei 210° C., bei dem Monostrontiumphosphat bei 204°C. und bei dem Monobaryumphosphat bei 197° C. erreicht wird.

Die Reaktion dieser Zersetzung verläuft nach folgendem Schema:

$MgH_4P_2O_8.2H_2O = Mg(PO_3)_2 + 4H_2O$.	Die Zersetzung trat bei 303° C. ein.
$CaH_4P_2O_8.H_2O = Ca(PO_3)_2 + 3H_2O$.	„ „ „ „ 210°—213° C. ein.
$SrH_4P_2O_8.H_2O = Sr(PO_3)_2 + 3H_2O$.	„ „ „ „ 204°—206° C. „
$BaH_4P_2O_8.H_2O = Ba(PO_3)_2 + 3H_2O$.	„ „ „ „ 197°—198° C. „

Sehr interessant ist die analogische Zersetzung des Monostrontium- und des Monobaryumphosphates mit dem Calciumphosphate.

Ich habe schon früher aufmerksam gemacht[1] auf die Bildung des Pyrophosphates und Metaphosphates, des Monocalciumpyrophosphates und der Orthophosphorsäure bei der Zersetzung des Monophosphates bei 200° C., und zwar nach folgendem Schema:

$$8CaH_4P_2O_8.H_2O =$$
$$4CaH_4P_2O_8 + CaP_2O_6 + Ca_2P_2O_7 + CaH_2P_2O_7 + 2H_3PO_4 + 12H_2O$$

Das weitere Trocknen bei 200° C. bewirkt folgende Zersetzung:

$$4CaH_4P_2O_8 + CaP_2O_6 + Ca_2P_2O_7 + CaH_2P_2O_7 + 2H_3PO_4 =$$
$$2CaP_2O_6 + 4CaH_2P_2O_7 + Ca_2P_2O_7 + 2H_3PO_4 + 5H_2O.$$
$$2CaP_2O_6 + 4CaH_2P_2O_7 + Ca_2P_2O_7 + 2H_3PO_4 = 6CaP_2O_6 + 2CaH_2P_2O_7 + 5H_2O.$$

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* **29**, Heft IV.

Das Monocalciumpyrophosphat entsteht wie bei der Zersetzung des Monomagnesiumphosphates, von welchem das Endprodukt, das Metaphosphat, gebildet wird.

$$6CaP_2O_6 + 2CaH_2P_2O_7 = 8CaP_2O_6 + 2H_2O.$$

Ähnliche Reaktion, wohl bei geringeren Temperaturen, verläuft bei der Zersetzung des Monostrontiumphosphates und des Monobaryumphosphates.

Diese charakteristische Eigenschaft der Monophosphate des Calciums, Baryums und Strontiums wurde bei dem Monophosphate des Magnesiums nicht beobachtet. Das Monomagnesiumpyrophosphat ist die einzige Übergangsverbindung zu dem Metaphosphate. Das Resumé der sämtlichen Beobachtungen bildet die Analogie in der Reihe der Elemente des Ca, Sr, Ba, — nicht aber Mg.

Julius Thomsen[1] konstatierte in seinen thermischen Versuchen, daſs die Beschaffenheit und Wärmetönung der Verbindungen des Mg, Ca, Sr, Ba mit den Atomgewichten der betreffenden Elemente wechselt. Aus meiner Beobachtung ergiebt sich eine neue gleichstimmende Eigenschaft der Monophosphate mit den Salzen derselben Elemente.

Durch das zunehmende Atomgewicht:

1. nimmt die Löslichkeit des Monophosphates in Wasser ab (die intramolekulare Anziehungskraft ist von der Masse der Elemente abhängig);
2. nimmt die Stabilität der Verbindungen durch den Einfluſs der Wärme ab;
3. nimmt die Affinität gegen Wasser ab[2].

Der Einfluſs der Temperatur auf die Lösung des Monomagnesiumphosphates:

2.524 g $MgH_4(PO_4)_2 . 2H_2O$ wurden in 500 cm Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde in gleicher Konzentration auf dem Wasserbade bei 60° C. behandelt. Dieselbe blieb vollständig klar. Freie Phosphorsäure wurde nicht einmal in Spuren nachgewiesen.

---

[1] J. Thomson, *Thermochemische Untersuchungen*, 3, (Leipzig, 1883) 555—563. B. Rayman, *Theoretische Chemie*. (Prag, 1890) 140.

[2] Studium über die Monophosphate des Ba, Sr, Cd, Zn, Pb, Be und Li mit einer kritischen Übersicht der Eigenschaften der Monophosphate des Ca und Mg werde ich in kurzer Zeit publizieren.

Die Wirkung des Alkohols auf die Lösung des Monomagnesiumphosphates:

Absoluter Alkohol sowohl als auch wässeriger Alkohol zersetzen das Monomagnesiumphosphat in festem Zustande, wie auch in Lösung. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$MgH_4(PO_4)_2 . 2H_2O + H_2O = MgHPO_4 . 3H_2O + H_3PO_4.$$

Das ausgeschiedene Diphosphat hatte eine bisher unbekannte Zusammensetzung.

Wirkt der Alkohol im grofsen Überschusse bei 100° C., so ist die Zersetzung vollständig.

2.008 g $MgH_4(PO_4)_2 . 2H_2O$ wurden in 200 ccm Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde bei 100° C. auf dem Wasserbade behandelt und sodann der absolute Alkohol so lange zugesetzt, bis sich keine Krystalle des Diphosphates ausschieden. Der Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filter abfiltriert, mit Äther gewaschen und bis zum konstanten Gewichte über Schwefelsäure getrocknet. Das Filtrat wurde nach dem vollständigen Verdunsten des Äthers und Alkohols analysiert.

Die Theorie verlangt bei einer vollständigen Zersetzung:

	Gefunden:
$MgHPO_4$ = 63.96%	$MgHPO_4$ = 63.27%
H_3PO_4 = 36.03%	H_3PO_4 = 35.69%.

Wirkt der Alkohol auf eine gröfsere Menge des aufgelösten Monomagnesiumphosphates, so erhalten wir etwas besser entwickelte Krystalle des Diphosphates, die einen Perlenglanz besitzen.

Die Analysenresultate entsprechen der Formel $MgH.PO_4 . 3H_2O$ und zwar:

Berechnet:	Gefunden:
MgO....22.98%	MgO....22.56%
P_2O_5 ...40.81%	P_2O_5 ...41.02%
H_2O 36.21%	H_2O ....36.40%.

Das Diphosphat ist in Wasser schwer löslich, jedoch leicht in schwachen Säuren.

A. DE SCHULTEN[1] hat ein neues Diphosphat (!) durch Einwirkung der Orthophosphorsäure auf kohlensaure Magnesia bei 225° C. entdeckt, dessen Zusammensetzung war $MgHPO_4 . H_2O$. Dieses

[1] *Compt. rend.* **100**, 263.

Diphosphat derselben Zusammensetzung erhält man aus unserem $MgHPO_4 . 3H_2O$, wenn man dasselbe bei 205°—208° C. trocknet.

Die ganze Reihe der Diphosphate, welche DEBRAY[1], BERGMANN[2], RAMMELSBERG[2], FOURCROY[2] beschreiben, sind Gemische und Zersetzungsprodukte des $MgHPO_4 . 3H_2O$.

Nach vielen meiner Untersuchungen bildet sich durch Wirkung der Orthophosphorsäure (ohne Überschufs) auf kohlensaure Magnesia $MgHPO_4 . 3H_2O$, und kann man sich nur darüber wundern, dafs diese Verbindung bis jetzt in ihrer eigentlichen Konstitution übersehen wurde.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **97**, 116. [2] *Gmelin-Krauts Handbuch* **2**, 446.

Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren IV.

Vorläufige Mitteilung.

Von

F. KEHRMANN.

Aus dem Anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.

Am Schlusse seiner soeben erschienenen Abhandlung[1] über Arsenmolybdänsäuren teilt Herr FRIEDHEIM mit, dafs er mit der Untersuchung der Phosphormolybdänsäuren beschäftigt ist.

Dieser Umstand giebt mir Veranlassung zu der Bemerkung, dafs ich mich seit längerer Zeit ebenfalls mit diesen Verbindungen beschäftige, und dafs Herr BÖHM auf meine Veranlassung insbesondere eine Durchsicht der bisher über Phosphormolybdänsäuren vorliegenden Angaben unternommen hat. Derselbe hat zunächst die Formel der DEBRAYschen Phosphormolybdänsäure[2] nochmals festgestellt.

Sodann haben wir gefunden, dafs unter später genauer zu bezeichnenden Umständen eine Reihe von rotgelb gefärbten Phosphormolybdaten herstellbar ist, deren Säure in freiem Zustande erhalten werden kann, und deren gut krystallisierende rotgelb gefärbte Kalium- und Ammonium-Salze im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen der DEBRAYschen Säure in Wasser leicht löslich sind. Diese Reihe entspricht jedenfalls den von PUFAHL[3] erhaltenen gelbroten Arsenomolybdaten mit $18MO_3$.

Auf die theoretischen Schlufsfolgerungen, bezüglich der Konstitution der „komplexen" resp. „kondensierten" Säuren, welche Herr FRIEDHEIM aus seinen Versuchen ableitet, beabsichtigen wir, gelegentlich der Mitteilung unserer Versuche über Phosphormolybdänsäuren einzugehen; heute möchten wir nur kurz darauf hinweisen, dafs die von Herrn FRIEDHEIM befürwortete Konstitution der Phosphormolybdänsäure DEBRAYS, sowie der komplexen Säuren überhaupt, vor nunmehr 5 Jahren von dem einen von uns[4] vorgeschlagen und als den Thatsachen am besten entsprechend bezeichnet worden ist. Die Benennung „kondensierte Säuren", mit Bezug auf die Kiesel-

[1] *Diese Zeitschr.* **2**, 314. [2] *Ann. Chem. Pharm.* **108**, 256.
[3] *Dissertation,* Leipzig 1888. [4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1811.

wolframsäuren, findet sich in der kürzlich erschienenen III. Mitteilung des einen von uns „Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren".[1]

Aachen, im November 1892.
Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Berichtigung.

Von

F. Kehrmann.

Seite 431 meiner letzten Mitteilung[2] über komplexe Säuren, Zeile 12 von unten mufs es heifsen „150 g syrupdicker Phosphorsäure", nicht „50 g". Die Zahl 50 beruht wohl auf einem beim Niederschreiben untergelaufenen Versehen, da diese Menge bei weitem nicht zur Hervorrufung der gelben Farbe der Lösung ausreicht, und auch nicht 3—4 Moleküle Phosphorsäure repräsentiert, (ein Überschufs, der zur vollkommenen Umwandlung der Wolframsäure in dem beabsichtigten Sinne nötig ist), sondern nur etwa $1^1/_2$ Moleküle, welche nicht einmal ausreichen, um sämtliches Natrium in das primäre Phosphat überzuführen. Diese Berichtigung ist notwendig, um demjenigen vergebliche Arbeit zu ersparen, der sich etwa mit der Wiederholung meiner Versuche beschäftigen wollte.

Aachen, 21. November 1892.
Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 424, Zeile 4 von oben. [2] *Diese Zeitschr.* 1, 423.

Über das Verhalten der Kolloide in organischen Lösungsmitteln (Organosole) bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels.

Von

E. A. Schneider.

Neuerdings hat Spring in *dieser Zeitschrift*[1] einige Versuche „über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur" mitgeteilt. Anschliefsend an Springs Auffassung erschien es mir wünschenswert, das Verhalten der von mir neuerdings dargestellten kolloidalen Lösung des Silbers in Äthylalkohol[2] (Organosol $Ag[C_2H_5OH]$) bei der kritischen Temperatur des Äthylalkohols zu prüfen.

Das Organosol war durch zwölftägige Dialyse des gereinigten Hydrosols in absoluten Alkohol erhalten worden. Es verdient bemerkt zu werden, dafs die Farbe desselben prächtig weinrot war, nicht chlorophyllgrün, wie bei der ersten Darstellung. Dieser Umstand spricht jedenfalls zu Gunsten der Auffassung, dafs die Farbe der kolloidalen Silberlösungen auf Partikelgröfse und nicht auf Allotropie beruht.

Das Organosol wurde in Röhrchen, die zur Hälfte oder zu zwei Drittel mit demselben angefüllt waren, eingeschmolzen und in einer Barusschen Sięderöhre[3] im Dampfe von siedendem Amylbenzoat erhitzt. Das nicht ganz reine Amylbenzoat siedete bei 250°—255°, also etwa 20° oberhalb der kritischen Temperatur des Äthylalkohols.

Bei dieser Temperatur trat Koagulation des Röhreninhaltes ein. Das Silber ballte sich zu einer rötlich-braunen Masse zusammen, die beim Erkalten des Alkohols nicht wieder in Lösung ging. Beim Öffnen der Röhre war schwacher Druck bemerkbar. Das Coagulum löste sich aufs leichteste in Wasser mit roter Farbe, die bald in ein schmutziges Gelb-grün überging.

Die obige Mitteilung mag nicht ohne Interesse sein, wenn man sie im Zusammenhange mit dem bis jetzt bekannten Verhalten der

---

[1] *Diese Zeitschr.* **1**, 240. [2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 1164.

[3] *Phil. Mag.* **29**, (1890), 143.

Krystalloide bei der kritischen Temperatur des jeweiligen organischen Lösungsmittels betrachtet.

Schon vor längerer Zeit haben HANNAY und HOGARTH[1] Versuche über das Verhalten der Lösungen einiger Salze in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln mitgeteilt. Ihrer Angabe zufolge vermögen verschiedene Salze bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels in Lösung zu verbleiben.

Ich gedenke, das Verhalten anderer Organosole (Äther, Chloroform) des Silbers bei der kritischen Temperatur des jeweiligen Lösungsmittels zu untersuchen. In Anbetracht der langen Zeitdauer, welche diese Versuche erfordern werden, habe ich mich entschlossen, diese kurze Mitteilung zu veröffentlichen.

---

[1] *Chem. News*, **40**, 256.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes, von C. Miculescu. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, 202—238.)

Verfasser giebt eine Vervollständigung der Methode von Joule. Die Arbeitsleistung und die erzeugte Wärme wurden direkt gemessen. Aufserdem wurde durch Anwendung eines Motors von relativ beträchtlicher Stärke (1 HP) die in der Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge vermehrt und so die Versuchsdauer abgekürzt. In dieser Weise wurde für das mechanische Wärmeäquivalent die Zahl 426.70 erhalten. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Umwandlung chemischer Energie in elektrische, von Dr. Lash Miller. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 459—466.)

Wäre die elektromotorische Kraft eines Elementes der Wärmetönung der darin sich abspielenden chemischen Reaktionen unter allen Umständen proportional, so müfste beim Schmelzpunkte einer der Elektroden des Elementes ein Sprung in der Spannung, entsprechend der latenten Schmelzwärme sich ergeben. Die Existenz eines solchen weist nun Verfasser als theoretisch unmöglich nach und bestimmt mit Hilfe der Helmholtzschen Formel $\frac{dp}{dT} = \frac{q}{Te}$ (p = Spannung, T = absolute Temperatur, q = zugeführte Wärme, e = durchgegangene Elektrizitätsmenge) die Änderung, welche die Kurve erfahren mufs, die den Verlauf der Spannung bei wechselnder Temperatur darstellt. Es mufs danach bei der Schmelztemperatur ein Knick in dem Verlauf der pT Kurve vorhanden sein, dessen Gröfse von q, T und der Schmelzwärme abhängig ist. Zur experimentellen Prüfung mifst Verfasser die elektromotorische Kraft einiger Ketten bei verschiedenen Temperaturen, innerhalb deren Grenzen der Schmelzpunkt der Elektroden liegt. *Hofmann.*

Über graphochemisches Rechnen, von E. Nickel. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 450—458.)

Verfasser wendet das graphische Verfahren (cf. *Zeitschr. physik. Chem.* **9**, 709—721) an, um den Zusammenhang zwischen der prozentischen und der atommäfsigen Zusammensetzung der Kalknatrongläser, sowie des schwarzen Schiefspulvers zur Anschauung zu bringen und die eine Zusammensetzung aus der anderen graphisch zu berechnen. *Hofmann.*

Bemerkungen zu der Arbeit, von B. Weinberg: **„Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur“,** von Th. Lohnstein. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 504—508.)

Über die Prüfung der Nernstschen Diffusionstheorie, von Otto Wiedeburg. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 509—516.) *Hofmann.*

Verdampfungsgeschwindigkeit der Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und von reinem Wasser, von P. LESAGE. (Auszug.) (*Compt. rend.* **115**, 473.)

1) Reines Wasser verdampft schneller als die Lösungen von NaCl und KCl.

2) Chlorkaliumlösungen verdampfen, bei gleicher Konzentration, schneller als Chlornatriumlösungen. *Rich. Jos. Meyer.*

Über eine Methode, den Dampfdruck von Lösungen zu bestimmen, von TH. EWAN und W. R. ORMANDY. (*Journ. chem. soc.* **62**, 769—781.)

EWAN und ORMANDY benutzen zu diesem Zweck ein REGNAULTsches Kondensations-Hygrometer und geben Belege für dessen Brauchbarkeit. *F. W. Schmidt.*

Die Farben und Absorptionsspectra dünner Metallschichten und glühender Metalldämpfe, nebst einigen Beobachtungen über elektrische Flüchtigkeit, von WILLIAM L. DUDLEY. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 185—190. VANDERBILT. Univ.)

Nach *chem. Centralbl.* (1892) **II**, 23 variieren die Farben der dünnen Schichten ein wenig mit der Dicke, erstrecken sich aber für jedes Metall über bestimmte eng begrenzte Teile des Spektrums; sie fallen nicht mit den Emissionsspektren der glühenden Dämpfe der Metalle zusammen. *Hofmann.*

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Brechungsexponenten optisch isotroper Körper, von M. LE BLANC. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 433 bis 449) *Hofmann.*

Anorganische Chemie.

Über den Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente, von F. FLAWITZKY. (*Journ. pr. Chem.* **46**, 57—85.)

Dieser Zusammenhang besteht nach dem Verfasser darin, dafs die Anzahl der Wassermoleküle, welche sich bei der Bildung der stabilen Wasserstoffverbindungen aus den Grundformen ausscheiden, der Zunahme der Sauerstoffwertigkeit der Gruppe über 4 gleich kommt. Dabei werden den Elementen der fünften Gruppe die folgenden Grundformen zugeschrieben:

1	2	3	4	5	6
$R(OH)_5$	$RH(OH)_4$	$RH_2(OH)_3$	$RH_3(OH)_2$	$RH_4(OH)$	RH_5

Vergl. *Diese Zeitschr.* **1**, 252 Ref. *Hofmann.*

Zur Kenntnis der Überschwefelsäure, von R. LÖWENHERZ. (*Chem.-Zt.* **16**, 838.)

Durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens fand LÖWENHERZ für überschwefelsaures Kalium die Formel $K_2S_2O_8$. In wässeriger Lösung scheint teilweise Dissociation des Salzes einzutreten. *F. W. Schmidt.*

Neue Darstellung von phosphorescierendem Schwefelzink und Photometrie desselben, von CH. HENRY. (*Compt. rend.* **115**, 505—507.

Phosphorescierendes Schwefelzink (vgl. SIDOT, *Compt. rend.* **63**, (1886) 188) wird in gröfseren Mengen erhalten, wenn man eine vollkommen neutrale Chlorzinklösung mit NH_3 bis zur Auflösung der Fällung versetzt, Schwefelwasserstoff einleitet, ohne dabei einen Überschufs anzuwenden, und das gewaschene und getrocknete Sulfid in einem feuerfesten Tiegel, der sich im Innern eines Graphittiegels befindet, zur Weifsglut erhitzt. Das so erhaltene ZnS phosphoresciert nur,

wenn es absolut rein ist. Ferner wird berichtet über das Maximum der Lichtintensität, sowie das Emissionsgesetz des Lichtes des phosphorescierenden Sulfides.

Rich. Jos. Meyer.

Einwirkung von Piperidin und Pyridin auf die Halogensalze des Cadmiums, von R. Varet. (*Compt. rend.* **115**, 464—466.)

Piperidin liefert bei 25° die Verbindungen

$CdCl_2.2C_5H_{11}N$; $CdBr_2.2C_5H_{11}N$; $CdJ_2.2C_5H_{11}N$,

in der Kälte: $CdBr_2.3C_5H_{11}N$; $CdJ_2.3C_5H_{11}N$.

Pyridin bei 25°: $CdCl_2.2C_5H_5N$; $CdBr_2.6C_5H_5N$; $CdJ_2.6C_5H_5N$.

Rich. Jos. Meyer.

Eine wichtige Eigenschaft des Sublimats, von H. Bornträger. (*Pharm. Centralh.* [33], **12**, 167.)

Nach Verfasser genügen ein bis zwei Tropfen einer 10 prozentigen Sublimatlösung, um die Wasserstoffentwickelung aus Zink und Salzsäure momentan zu hemmen. *F. W. Schmidt.*

Nachtrag zu der Abhandlung: „Über das Doppelsalz von Jodblei und Jodkalium", von F. A. H. Schreinemakers. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 465—476.)

In den Schlufsresultaten der zitierten Abhandlung (*Zeitschr. physik. Chem.* **9**, 57), welche in *dieser Zeitschr.* **1**, 251 wörtlich nach dem Verfasser wiedergegeben wurden, bringt Derselbe folgende Änderungen an. Schlufs 2 mufs lauten:

Das Doppelsalz $PbJ_2.KJ.2H_2O$ besitzt weder einen Schmelzpunkt, noch eine reine Löslichkeit. Die einzig möglichen Lösungen, mit denen es bestehen kann, sind solche, die ein gröfseres Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2}$ als im Doppelsalz, aufweisen. Bei höheren Temperaturen wird das Doppelsalz neben Lösung zersetzt in ein anderes Doppelsalz, das $^1/_2$ Mol. H_2O enthält, aber dessen Verhältnis der Jodüre unbekannt ist.

Schlufs 3: Es besteht höchstwahrscheinlich für keines dieser beiden Doppelsalze eine Temperatur der Umwandlung in die beiden Komponenten.

Hofmann.

Die Hydrate des Eisenchlorids, von H. W. Bakhuis-Roozeboom. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 477—502.)

Wir entnehmen den Resultaten des Verfassers folgendes:

Es giebt vier Hydrate des Eisenchlorids mit 12, 7, 5 und 4 Molekülen Wasser. Die Schmelzpunkte liegen bei 37°, 32°5, 56°, 73°5. Die Lösungswärmen der Hydrate mit 12, 7 und $5H_2O$ bei 15° gehen mit zunehmender Konzentration, der Lösung von positiven zu negativen Werten über. Die Lösungswärme in der gesättigten Lösung haben negative Werte und sind daher thermodynamisch in Übereinstimmung mit dem Zuwachs der Löslichkeit bei Temperatursteigerung.

Hofmann.

Der Einflufs des Arsens, Antimons und Siliciums auf Dehnbarkeit, absolute Festigkeit und elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers, von W. Hampe. (*Chem.-Zt.* **16**, 726—728.)

Von der Arbeit Hampes, die grofses technisches Interesse darbietet, ist zu erwähnen, dafs Siliciumkupfer erhalten wird durch Zusammenschmelzen von Flufs-

spat, Kieselsäure, Kohle und Kupfer oder Kupferoxyd. Flufsspat wird zugesetzt, um die nicht reduzierte Kieselsäure zu einer Schlacke zu lösen, in welcher sich dann Siliciumkupfer zu einem Regulus vereinigt:

$$2CaFl_2 + 4SiO_2 + 2C + xCu = SiFl_4 + 2CaSiO_3 + 2CO + CuxSi.$$

F. W. Schmidt.

Analytische und angewandte Chemie.

Über Wasseranziehung durch Jod, von C. Meineke. (*Chem.-Zt.* **16**, 1126—1128.)

Meinekes Versuche zeigen, dafs Jod, auch wenn es längere Zeit feuchter Luft ausgesetzt wird, nur sehr geringe Mengen Wasser anzieht. Man bewahrt aber zu analytischem Gebrauche bestimmtes Jod doch am besten in einem Stöpselglase auf, das man in einem Schwefelsäure-Exsiccator verweilen läfst.

F. W. Schmidt.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes in Jod, von C. Meineke. (*Chem.-Zt.* **16**, 1149—1150.)

Nach Meineke schüttet man das zu untersuchende Jod aus einem Wägegläschen in eine trockene Reagensröhre (1 cm weit, 6 cm lang), überschichtet sofort mit mindestens der 4- bis 5-fachen Menge ausgeglühten Silberpulvers und wägt, nach dem Verschliefsen der Röhre mit einem eingeschliffenen Glasstopfen, entweder gleich oder, falls eine Reaktion eingetreten, nach dem vollständigen Erkalten. Nun erwärmt man die geöffnete Röhre so mäfsig, dafs die Bildung von Jodsilber ganz allmählich vor sich geht, wobei natürlich Joddämpfe nicht entweichen dürfen; bei richtigem Arbeiten bleibt der obere Teil des Silbers unverändert, was zur Kontrolle dient. Nach vollkommener Bindung des Jods durch das Silber entfernt man durch stärkeres Erwärmen des oberen Teiles der Röhre, an welchem sich das entweichende Wasser kondensiert hatte, letzteres quantitativ. Man läfst nun bei aufgesetztem Glasstopfen erkalten und wägt: die Differenz ergiebt die im Jod vorhanden gewesene Wassermenge. — Die Methode, welche sich auch bei chlor- resp. bromhaltigem Jod mit gleichem Vorteil verwenden läfst (bei Anwesenheit gröfserer Mengen Cyan ist sie weniger zuverlässig), liefert nach den Beleg-Analysen vorzügliche Resultate. *F. W. Schmidt.*

Die Bestimmung des Stickstoffs, von V. Edwards. (*Chem. News.* **65**, 241.)

Modifikation von Kjeldahls Methode. *F. W. Schmidt.*

Eine neue Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Nitriten, von J. Grossmann. (*Chem.-Zt.* **16**, 818.)

Verfasser benützt die schon lange bekannte Umsetzung angesäuerter Nitritlösungen zu einer alkalimetrischen Bestimmung der Nitrite, indem er das Nitrit in 1 bis 2prozentiger Lösung mit einem Überschufs von Normalschwefelsäure so lange kocht, bis kein Stickoxyd mehr entweicht, und dann mit Normalsodalösung zurücktitriert. Aus der Gleichung $3NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + NaNO_3 + 2NO + H_2O$ ergiebt sich, dafs die Normalsäure der $1^1/_2$fachen Menge Nitrit entspricht. Etwa im Nitrit vorhandenes freies Alkali mufs durch eine besondere Titration bestimmt werden. — Wie erwähnt, ist diese Reaktion nicht neu, sondern die

bekannte Zersetzung, welche freie salpetrige Säure (z. B. auch angesäuerte Nitritlösungen) langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch aber beim Kochen erleidet: $3NO_2H = NO_3H + 2NO + H_2O$. *F. W. Schmidt.*

Abgeänderte Form des Wiborghschen Kohlenstoffbestimmungsapparates, von H. Rubricius. (*Chem. Zt.* **16**, 819.)

Über eine Bestimmung der Alkalibicarbonate, von Vizern. (*Journ. Pharm. Chim.* 151, **26**, 385—386.)

Bringt nichts wesentlich neues. *F. W. Schmidt.*

Zur Anwenduug des Nitroso-β-Naphtols in der quantitativen Analyse, von M. Schleier. (*Chem.-Zt.* **16**, 420.)

Nitroso-β-Naphtol fällt Eisenoxyd aus essigsaurer Lösung quantitativ aus, während Berylliumoxyd unter gleichen Bedingungen gelöst bleibt. Auf dieses Verhalten gründet nun Verfasser eine Methode zur Trennung des Eisens vom Beryllium. *F. W. Schmidt.*

Über mafsanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungsmethoden mit Ferro- und Ferricyankalium. Ein Beitrag zur näheren Kenntnis der Ferro- und Ferricyanmetalle, von C. Luckow. (*Chem.-Zt.* **16**, **835** u. **1449**.)

Verfasser hat diese Untersuchung vollendet. Vergl. Ref. S. 389 (Band 1).

F. W. Schmidt.

Über den qualitativen Nachweis von Nickel und Kobalt, von F. J. Hambley. (*Chem. News.* **65**, 289.)

Verf. empfiehlt Liebigs Methode zur quantitativen Trennung beider Metalle als bestgeeignete auch für qualitative Scheidung. *F. W. Schmidt.*

Modifizierte Methode der elektrolytischen Kupferbestimmung, von G. P. Drossbach. (*Chem.-Zt.* **16**, 819.)

Man fällt das Kupfer aus ammoniakalischer Lösung vermittelst des schwachen Stromes dreier Meidinger-Elemente. Bei Abwesenheit von Blei und Silber wirken nur Quecksilber, Cadmium und, falls man den Strom nach beendigter Fällung des Kupfers nicht sofort unterbricht, auch noch Nickel störend. Beim Öffnen des Stromes geht leicht etwas Kupfer in Lösung. *F. W. Schmidt.*

Saures weinsaures Kalium als Urtitersubstanz für die Acidimetrie und Alkalimetrie, von A. Bornträger. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, **43—57**.)

F. W. Schmidt.

Kaliumbichromat als Urmafs für die Acidimetrie, von E. Brentel. (*Ber. österr. chem. Ges.* **14**, [1892], **142**.)

Verf. schlägt vor, 2 g bis zum beginnenden Schmelzen erhitztes Kaliumbichromat in wenig Wasser zu lösen, Phenolphtaleïn zuzusetzen und mit einer $^1/_4$—$^1/_5$ normalen Barythydratlösung bis zum Auftreten der alkalischen Reaktion zu titrieren. Die Erscheinungen gleichen denen bei der Titrierung der Chloride mit Silberlösung und Kaliumchromat. Nach Feststellung des alkalimetrischen Wertes der Barytlösung werden die Normalsäuren auf dieselbe eingestellt. — (Welche Vorteile diese Methode haben soll, ist nicht wohl einzusehen. D. Ref.)

Rich. Jos. Meyer.

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles, von L. Schneider. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw.* [1892] 471—473.)

Vgl. *diese Zeitschr.* **1**, 257 und 474.

Zur Bestimmung des Aluminiums, ferner der Elemente Titan, Zinn, Antimon,

Vanadin, Calcium und Magnesium im Stahl löst Verf. 12 g in 150 ccm Salpeters (spez. Gew. 1.2), setzt 12 g Weinsäure und ein Gemisch von 200 ccm Ammoniak mit 200 ccm Wasser hinzu. Durch Erwärmen wird der anfangs entstehende Niederschlag gelöst und dann die dunkel gefärbte Lösung in einem Zweiliterkolben mit warmem Wasser verdünnt und mit Schwefelammonium behandelt. Der Kolbeninhalt wird gut durchgeschüttelt, die Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Absetzen des ausgefällten Eisens und Mangans durch ein trockenes Filter abfiltriert. 1.5 Liter des Filtrates werden in einer Platinschale, zuletzt unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Zerstörung der Weinsäure eingedampft, der Rückstand erhitzt und dann mit Flufssäure und Schwefelsäure zur Vertreibung der Kieselsäure behandelt. Es verbleiben alsdann im Rükstande die oben bezeichneten Elemente. Thonerde wird aus ihm durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, Behandlung der Schmelze mit Schwefelsäure und dann mit Ammoniak abgeschieden; in der schwefelsauren Lösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd auf Titan geprüft (orange-gelbe Färbung), das eventuell kolorimetrisch bestimmt werden kann; und im Filtrate wird nach Abscheidung der Thonerde, Calcium oder Magnesium nachgewiesen. Die Vanadinsäure soll an der eventuellen Gelbfärbung der Schmelze mit kohlensaurem Natron erkannt werden.

Rosenheim.

Zur Berechnung von Flammentemperaturen, von E. Blass. (*Stahl u. Eisen* **12**, 893—909.)

Zur Bestimmung des kohlensauren Kalkes im Cementrohmehl, von Max Lindner. (*Thonind.-Zt.* **16**, 1009—1010.) *Rosenheim.*

Über ein fluorhaltiges fossiles Holz, von T. L. Phipson. (*Compt. rend.* **115**, 473—474.)

Über die Kieselsäure in den Pflanzen, von Berthelot und G. André. (*Ann. Chim. Phys.* [6], **27**, 145—164.)

Über das Absorptionsvermögen der Erde und die Bindung von Ammoniaksalzen und Phosphaten durch die Humussäure von Berthelot und G. André. (*Ann. Chim. Phys.* [6], **27**, 196—202.) *Rich. Jos. Meyer.*

Kohlensäurebestimmungsapparat mit automatischem Säurezuflufs, von Greiner und Friedrichs. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 187—188.)

Beschreibung und Abbildung ist im Originale nachzusehen.

F. W. Schmidt.

Einige Laboratoriumsapparate, von W. Ostwald. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 180—186.)

Ostwald beschreibt 1. einen kleinen Gasofen, 2. einen Universalhalter, 3. ein Filtrierstativ für das qualitative Laboratorium, 4. Filtrierringe 5. einen Trockenofen und Trichterhalter, 6. einen Schwefelwasserstoffapparat, 7. eine excentrische Klinke. Da für das Verständnis der Apparate die Abbildungen derselben notwendig sind, kann hier auf eine weitere Beschreibung nicht eingegangen werden. *F. W. Schmidt.*

Die Ring-Nonius-Bürette, von C. Meineke (*Chem.-Zt.* **16**, 792.)

An Stelle der Teilstriche gewöhnlicher Büretten hat Meineke ringförmige Markierungslinien angebracht. Zur Bestimmung der $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ ccm läfst man bis zur Berührung des Meniscus mit dem nächsten Teilstrich in eine sehr enge und gleichfalls ringförmig in 0.01 ccm geteilte, durch einen Glashahn mit der

Hauptbürette verbundene Hülfsbürette einfliefsen. Vermittelst dieser sog. Noniusbürette ist man imstande, 1/100 ccm direkt abzulesen und deren Bruchteile noch abzuschätzen. Die Einrichtung des Apparates sowie die Ausführung der Analyse möge im Originale (enthält Figur) nachgesehen werden. *F. W. Schmidt.*

Eine neue Wägebürette, von M. Ripper. (*Chem.-Zt.* **16**, 793.)

Die Einrichtung der Bürette ist derart, dafs man sie bequem abwägen und so durch zwei Wägungen die verbrauchten Mengen Normallösung mit grofser Genauigkeit bestimmen kann. Nähere Details ergeben sich aus der Zeichnung des Originals. *F. W. Schmidt.*

Über eine Anwendung der chemischen Analyse zur Bestimmung des Alters menschlicher Knochen aus prähistorischer Zeit, von A. Carnot. (*Comp. rend.* **115**, 337—339.)

Die vom Verfasser beobachtete Thatsache, dafs der Fluorgehalt der thierischen Knochen durch die verschiedenen geologischen Epochen hindurch bis zur Jetztzeit konstant abnimmt, hat in einem gegebenen Falle dazu geführt, das Alter menschlicher Knochen durch die Analyse mit annähernder Sicherheit festzustellen. (Vgl. Ref. **1**, 475 und **2**, 274.) *Rich. Jos. Meyer.*

Mineralogie und Krystallographie.

Über künstliche Korrosionsfiguren am Diamanten, von W. Luzi. (*Ber. deutsch. chem. Ges.*, **25**, 2470—2472.)

Durch längeres Eintauchen eines Diamanten in geschmolzene südafrikanische diamantführende Breccie (sog. blue ground) bei 1770° bilden sich in seinen Flächen rundliche Narben und Höhlungen. Diese Resorption des Diamanten durch schmelzenden blue ground gestattet vielleicht Vermutungen über seine Entstehungsweise. *Moraht.*

Das Goldlager bei Pine Hill, Kalifornien, von Waldemar Lindgren. (*Amer. J. sc.* [3], **44**, 92—96.)

Ein neues Vorkommen von Ptilolith, von Whitman Cross und L. G. Eakins. — Anhang: **Bemerkung über die Konstitution von Ptilolith und Mordenit**, von F. W. Clarke. (*Amer. J. sc.* 44, 96—102.)

Ptilolith und Mordenit entsprechen der allgemeinen Formel $Al_2(Si_2O_5)_5R^1_4 + nAq$. *Moraht.*

Vorläufige Notiz über einen neuen Meteoriten von Kenton County, Kentucky, von H. L. Preston. (*Amer. J. sc.* [3], **44**, 163—164.)

Nachträgliche Beobachtungen an dem Jura- Trias- Trappfels aus der Gegend von New-Haven, von James D. Dana. (*Amer. J. sc.* [3], **44**, 165—169.)

Über Herderit vom Hebron, Maine; von H. L. Wells und S. L. Penfield. (*Amer. J. sc.* [3], **44**, 114—116.)

Polybasit und Tennantit aus dem Mollie Gibson-Bergwerk in Aspen, Col. von S. L. Penfield und S. H. Pearce. (*Amer. J. sc.* [3], **44**, 15—19.) *Moraht.*

Über die künstliche Darstellung von Leucit, von A. Duboin. (*Compt. rend.* **114**, 1361—1363.)

Gut ausgebildete Leucitkrystalle, $2K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$, wurden erhalten durch

Zugeben von Thonerde und Kieselsäure, oder Kieselfluorkalium, zu schmelzendem saurem Fluorkalium — im letzteren Falle entsteht zugleich ein Doppelfluorid von Aluminium und Kalium — oder durch Zufügen von Kieselsäure zu geschmolzenem Fluorkalium und Fluoraluminium. Kryolith : $3KFl.Al_2Fl_6$ wurde dargestellt durch Schmelzen eines Gemisches von Thonerde und saurem Fluorkalium.

Rich. Jos. Meyer.

Synthese der Mineralien Krokoit und Phönikochroit, von C. LUDEKING. (*Amer. J. sc.* [3], **44**, 57—58.)

Wird eine Lösung von Bleichromat in Kalilauge in flachen Schalen monatelang der Luft ausgesetzt, so scheiden sich Krystalle von Krokoit und Phönikochroit gemischt aus.

Moraht.

Einige Idrianer Mineralien und Gesteine, von F. JANDA. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 483—485.)

Beschreibung des Korallenerzes, Zinnobersandsteines und Idrialites.

Rosenheim.

Über die Meteorite von Knyahinya und Hainholz, von E. PRIWOZNIK. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 465—468.)

Die Analyse des Meteoriten von Knyahinya ergab:

A) 5.03% magnetischer Anteil
B) 94.97% nichtmagnetischer Anteil.

Die Metall- und Schwefelverbindungen des Steines sind zusammengesetzt:

Eisen	80.96%
Nickel	12.50%
Magnetkies	6.82%
	100.28%

Die Silikate bestehen aus:

Kieselsäure	44.17 %
Kalk	6.18 %
Magnesia	28.62 %
Eisenoxydul	16.92 %
Thonerde	0.004%
Natron und Spuren von Kali	0.91 %
	99.884%.

Die magnetischen Bestandteile des Meteoriten von Hainholz enthielten:

Eisen	92.4 %
Nickel	7.0 %
Kobalt	0.2 %
Phosphor	0.298%

Die Analyse des nichtmagnetischen Teiles des Meteoriten ist schon früher im *Jahrbuch der Bergakademien* **38**, 400, veröffentlicht.

Bei der Diskussion der Analysen stellt Verfasser Betrachtungen über das Verhalten des Kohlenstoffs in Meteoriten an und zieht Vergleiche mit der Reaktion des Kohlenstoffs bei der Eisenverhüttung.

Rosenheim.

Antwort auf den Artikel des Herrn SOHNCKE: Zwei Theorien der Krystallstruktur, von A. SCHÖNFLIES. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 517—525.) *Hofmann.*

Berichtigung.

Diese Zeitschr. **2**, 281, Zeile 18 soll es heifsen: „$[CO_3 : Co.4NH_3]_2CO_3, 3H_2O$“ anstatt „$[CO_3 : Co.4NH_3], CO_3, 3H_2O$.“ — Band **2**, 292, Zeile 4 soll heifsen: „$(Co, 5NH_3, OH_2)_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{.2SO_4}{.PtCl_6}$ und $(Co, 6NH_3)_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{.2SO_4}{.PtCl_6}$.“ — Band **2**, 293, Zeile 18 ist in der Formel: „OH_2“ anstatt „OH“ zu setzen. — *Diese Zeitschr.* **2**, 296, Zeile 11 und **2**, 299, Zeile 26 lies: „Praseo“ anstatt: „Roseo“.

Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden.

Von

K. Hofmann und G. Krüss.

Poröse Kohle, vornehmlich Knochenkohle, besitzt bekanntlich die Fähigkeit, gewisse Stoffe zu absorbieren, sei es aus der Luft, sei es aus einer Lösung, in welche man sie einträgt. In den meisten Fällen beruht dieses darauf, dafs durch die grofse Oberflächenausdehnung der porösen Kohle hier das Spiel der Oberflächenanziehung zu wahrnehmbarer Stärke seiner Wirkung gelangt, ohne dafs ein chemischer Vorgang stattfindet. In anderen Fällen sind jedoch chemische Reaktionen zu konstatieren. So schlägt poröse Kohle beispielsweise aus Salzlösungen schwach basischer Oxyde, wie des Eisen- und Aluminium-Oxydes, Hydroxyd teilweise an ihrer Oberfläche nieder, während freie Säure abgespalten wird.

Dementsprechend wurde untersucht, ob sich die seltenen Erden den genannten Oxyden ähnlich verhalten, und ob nicht die schwächeren Erden in höherem Grade einer solchen Einwirkung der Kohle unterlägen, als die stärkeren Basen, was zu einer teilweisen Trennung führen konnte.

Da nun die Knochenkohle phosphorsauren Kalk in grofser Menge enthält, dieser aber störend einwirken mufste, so wurde versucht, denselben durch verdünnte Salzsäure zu entziehen, was nicht vollständig gelang; stets blieb beim Verbrennen der Kohle ein erheblicher feuerfester Rückstand. Doch wurde ein Vorversuch zunächst mit einer in dieser Weise annähernd gereinigten Kohle gemacht und die durch Behandlung mit Kohle abgeschiedene Erde dann nachträglich sorgfältigst gereinigt.[1]

Durch Eindampfen der Lösung des verwendeten Erdchlorides wurde dieses von freier Salzsäure möglichst befreit, die klare Lösung mit Ammoniak versetzt, bis beim Erwärmen ein geringer, bleibender Niederschlag entstand, und dieser abfiltriert.

In das klare Filtrat, welches in 200 ccm 3 g Erde enthielt, trug man die vorher ausgeglühte Tierkohle ein, und zwar 10 g Kohle

[1] Vergl. *Diese Zeitschr.* **3**, 48 und 49.

auf 1 g Erde. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und darauffolgendem Erkaltenlassen wurde filtriert und die Kohle so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr gab. Dann verglühte man die Kohle, worauf aus dem Rückstande die Erde durch Erwärmen mit Salzsäure gelöst, diese Lösung durch Oxalsäure gefällt, das Oxalat verglüht, und alsdann die Erde auf dieselbe Weise, wie bei den früheren Äquivalentbestimmungen,[1] nochmals gereinigt wurde. Die durch Kohle abgeschiedene Erde enthielt ein $\overset{III}{R} = \mathbf{155.94}$, der nicht gefällte Teil ergab ein Atomgewicht von **138.7.**

Zur Erlangung einwurfsfreier Resultate war es indessen notwendig, eine Kohle zu verwenden, die keine Phosphorsäure enthielt, da die Gegenwart der letzteren obige Differenz der Atomgewichte bewirkt haben konnte; es ist ja die vollständige Entfernung der Phosphorsäure aus Erdmaterialien nicht ganz leicht zu erreichen. Eine solche Kohle wurde dadurch erhalten, dafs 150 g Rohrzucker mit 75 g Kaliumcarbonat in Wasser gelöst, eingedampft und bei ungefähr 600° unter Luftabschlufs während 8 Stunden erhitzt wurden. Die erhaltene Masse wurde gepulvert, mit Wasser ausgelaugt und auf einem Filter schliefslich mit verdünnter Salzsäure von jeder Spur kohlensauren Alkalis befreit. Diese Kohle, in derselben Weise, wie oben geschildert, verwendet, schied aus einem Materiale von $\overset{III}{R} = \mathbf{116.8}$ sofort einen Anteil aus, der nach Bestimmung des Verbindungsgewichtes der Erde ein $\overset{III}{R} = \mathbf{134.4}$ enthielt.

Somit steht fest, dafs durch poröse Kohle eine teilweise Trennung der seltenen Erden bewirkt werden kann; jedoch ist darauf hinzuweisen, dafs die von der Kohle niedergeschlagenen Mengen ziemlich gering sind, beispielsweise 0.05 g von 2 g Erde bei Anwendung von 8 g Kohle. Es ist deshalb nicht vorteilhaft, ein Material von seltenen Erden von Anfang an nach diesem Verfahren aufzuarbeiten.

Sehr zweckmäfsig aber scheint die Anwendung poröser Kohle zur Abscheidung geringerer Mengen schwächer basischer Oxyde aus einer seltenen Erde zu sein, beispielsweise, wenn es gilt, Yttererde von beigemengten, schwächer basischen Gadoliniterden, welche sie leicht gelblich gefärbt erscheinen lassen, zu trennen. So wurde aus einem Yttriamateriale, das nach der Analyse ein $\overset{III}{R} = \mathbf{93.08}$

[1] *Diese Zeitschr.* **8,** 48 l. c.

enthielt, ($\overset{III}{Y} = 90$), durch einmaliges Behandeln der neutralen Chloridlösung mit Kohle eine Erde abgeschieden, welche bei der Äquivalentbestimmung $\overset{III}{R} = \mathbf{96}$ lieferte, ein Erfolg, wie er selbst durch Fällen mit Anilin in diesem Materiale mit einer Operation nicht mehr zu erzielen gewesen wäre.

Die poröse Kohle ist demnach als gutes Trennungsmittel bei der schliefslichen Reindarstellung der seltenen Erden zu verwenden; auch scheint es geboten, das Verhalten einer Erdsalzlösung gegen poröse Kohle zu prüfen, wenn man sich von der Einheitlichkeit einer anscheinend homogenen, seltenen Erde überzeugen will.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat.

Von

G. Krüss und A. Loose.

In Anbetracht der schwach basischen Eigenschaften, wie sie besonders dem Scandin, Ytterbin, Thulin, Erbin, Holmin, Terbin zukommen, wurde versucht, diesen Teil der seltenen Erden von den stärker basischen, dem Samarium-, Didym-, Lanthan-Oxyd unter solchen Versuchsbedingungen zu trennen, daſs die Zersetzlichkeit der Salze der schwächeren Basen möglichst verstärkt war. Dieses wird erreicht, wenn man diese Basen mit schwachen Säuren verbindet, oder Gelegenheit zur Umsetzung in diesem Sinne giebt. Versuche über die Einwirkung von Kaliumnitrit, oder von Kaliumarsenit auf Erdnitratlösungen blieben erfolglos. Das Verhalten der seltenen Erden gegen neutrales Kaliumchromat war jedoch so bemerkenswert, daſs wir über dasselbe berichten möchten. Man kann durch Kaliummonochromat je nach den Versuchsbedingungen stärkere, oder andererseits vornehmlich schwächere Basen aus gemischten Erdsalzlösungen zur Fällung bringen und hat somit ein eigenartig wirkendes Fraktioniermittel vor sich.

Da die folgenden Versuche gleichzeitig über das Verhalten der schwachen und stärkeren Basen gegen Kaliummonochromat Aufschluſs geben sollten, so durfte für dieselben nicht irgend ein beliebiges Ausgangsmaterial verwendet werden, in dem nach spektroskopischer Beobachtung allerdings alle Erden vorhanden, aber doch vielleicht ein Teil derselben besonders angehäuft war. Ein Yttererdematerial von mittlerer Basicität, das ziemlich gleichmäſsig die schwächer basischen Erbin-, wie andererseits die stärkeren Didym-Erden enthielt, erschien für diese Versuche erforderlich.

Herstellung des Ausgangsmaterials.

Nachdem aus den Roherden, welche aus Gadoliniten von Hitteroë und Ytterby stammten, ein Teil des Didyms und Erbiums durch

fraktionierte Ammoniakfällung nach G. KRÜSS[1] schon früher entfernt war, wurden gerade die Mittelfraktionen in salpetersaurer Lösung in Arbeit genommen. Um hieraus ein für den vorliegenden Zweck geeignetes Versuchsmaterial von bekannter Zusammensetzung zu erhalten, behandelte man die Nitratlösungen zunächst mit Kaliumsulfat, und zwar in diesem Falle, wie folgt: Die eingeengte Lösung wurde mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung unter Zugabe von Kaliumsulfatkrystallen versetzt und zwei Tage stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wurde der schwach rote Niederschlag mit kalter, konzentrierter Kaliumsulfatlösung ausgewaschen und die in der Fällung enthaltenen Erden wieder in Nitrate übergeführt. — Das Filtrat dieser ersten Kaliumsulfatfällung unterlag nochmals der gleichen Behandlung mit Kaliumsulfat; dieser zweite Niederschlag lieferte eine Nitratlösung, welche die Absorptionslinien des Didyms schwach, dagegen die Erbiumlinien sehr stark zeigte.

Das Filtrat der Kaliumsulfatfällungen wurde durch partielles Zersetzen der Nitrate beim Erhitzen in Fraktionen zerlegt, deren Erden ein $\overset{\text{III}}{\text{R}}$[2] entsprach in der:

1. Frakt.[3]	2. Frakt.	3. Frakt.	4. Frakt.	5. Frakt.	6. Frakt.[4]
105.59	104.48	100.08	99.36	98.2	97.3.

Diese Zahlen,[5] sowie die spektralanalytische Untersuchung dieser Fraktionen zeigte, dafs durch Absonderung des Filtrates den Kaliumsulfatfällungen, aufser etwas Ytterbin und Erbin, vornehmlich Yttererde entzogen war und diese sich jetzt gleichmäfsiger gemischt mit stärkeren, wie mit schwächeren Basen aus den Kaliumsulfatfällungen gewinnen liefs. Dementsprechend wurde die erste Kaliumsulfatfällung der Nitratabtreibung unterworfen.

---

[1] *Lieb. Ann.* **265**, 12.

[2] Bei diesen Versuchen kontrollierten wir die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen stets auf spektralanalytischem Wege und durch Äquivalentbestimmung der in den Fraktionen enthaltenen Erden gleichzeitig. Die Bestimmung des Verbindungsgewichtes wurde in der in *dieser Zeitschr.* **8**, 46—55, geschilderten Weise vorgenommen. Die Erden wurden jedesmal kurz vor Ausführung der Bestimmung nochmals in der dort angegebenen Weise gereinigt.

[3] Enthält die schwächsten Basen.

[4] Enthält die stärksten Basen.

[5] Der Übersichtlichkeit halber sei hier eine Basicitätstabelle der Erden beigefügt, wie dieselbe sich nach den Angaben zahlreicher Forscher ergiebt; dieselbe

Die 1. Fraktion, welche die schwächst basischen Bestandte enthielt, lieferte nach der Äquivalentbestimmung der Erden $\overset{III}{R} = 112.96$ und ergab folgendes Absorptionsspektrum:

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.[1]
728.3	schwach	Diα
654.7	ziemlich deutlich	Erα
640.4	sehr schwach	Xα
579 2	sehr schwach	Diγ
536.8	sehr schwach	Xγ
523.1	sehr stark	Erβ
485.5	deutlich	Xδ
452.6	verschwimmend	Xζ

ist ja eigentlich die Grundlage der Nitratabtreibungen. Die Elemente sind der geordnet, dafs die Reihe von den stärksten Basen eröffnet, von den schwächs beschlossen wird. Zugleich sind die Atomgewichte nach ihren bisher bes Bestimmungen beigefügt:

Element:	Atomgewicht:
Lanthan	138.88 (Brauner 1882). 138.01 (Cleve 1883).
Didym	146.58 (Brauner 1882, ebenso Nilson & Petter
Samarium	150.02 (Cleve). 150.7 (Brauner.)
Yttrium	88.9 (Cleve), derselbe 89.02 (1882) u. 89.5 (
Terbium	159.48 (Lecoq de Boisbaudran 1890).
Holmium	160 (Cleve 1879).
Erbium	166 (Cleve 1880).
Thulium	170.7 (Cleve 1880).
Ytterbium	173 (Nilson 1880).
Scandium	43.98 (Nilson).
Cer als CeO_2	139.87 (Brauner 1885, ebenso Robinson 188

[1] Es sind hier und in den folgenden Abhandlungen die gleichen nungen für die Linien der Absorptionsspektra erzeugenden seltenen behalten, wie sie von G. Krüss und L. F. Nilson (*Ber. deutsch. chen* 2134) vorgeschlagen wurden.

Die 2. Fällung ergab ein $\overset{III}{R} = 110.74$ und das Spektrum:

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	scharf	Diα
654.7	deutlich	Erα
640.4	deutlich	Xα
579.2	verschwimmend	Diγ
542.6	verschwimmend	Xβ
536.3	verschwimmend	Xγ
523.1	breit und stark	Erβ
485.5	breit und stark	Xδ
452.6	sehr breit und sehr stark	Xζ

3. Fraktion $\overset{III}{R} = 107.4$
4. „ „ $= 105.6$
5. „ „ $= 104.57$
6. „ „ $= 104.26$

zeigten alle dasselbe Spektrum; nur die Linie 579.2 Diγ nahm allmählich an Stärke zu.

Der Rest enthielt eine Erde, entsprechend $\overset{III}{R} = 102$, und ergab spektralanalytischer Untersuchung folgenden Gehalt:

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.	
728.3	stark	Diα	
679.4	ziemlich stark	Diβ	
654.7	schwach	Erα	
640.4	schwach	Xα	
626.1	sehr schwach	Di	
579.2	sehr stark	Diγ	
536.3	sehr schwach	Xγ	
523.1	stark	Erβ	
512.2	ziemlich stark	Diε	
482	deutlich	Diζ	traten in der Folge stets zusammen auf.
477 7	verschwimmend	Smβ	traten in der Folge stets zusammen auf.
469	deutlich	Diη	traten in der Folge stets zusammen auf.
463.2	ziemlich stark	Smβ	traten in der Folge stets zusammen auf.
452.6	sehr stark	Xζ	
445.1	sehr stark	Diδ	
428.5	stark	Xη	
409	stark	Smβ	

Dieser letzte Anteil der verarbeiteten Erden enthielt, nach beträchtlicher Elimination von Yttererde durch Abscheidung des Filtrates der Kaliumsulfatfällungen und Absonderung eines Überschusses von Erbium- und Samarium-Oxyd durch die ersten Nitratabtreibungen der Kaliumsulfatfällung, noch genügend von letzteren Erden, sowie Holmin- und Didymerden dem Spektrum nach in ungefähr gleich grofsen Mengen; zugleich waren diese Oxyde immer noch durch beträchtliche Mengen von Erden mittlerer Basicität, von Yttererde ($\overset{III}{Y}$ = ca. 90), wie aus dem $\overset{III}{R}$ = 102 zu ersehen ist, begleitet.

Gerade die Anwendung eines derartig gemischten Materials, dessen ungefähre Zusammensetzung durch Vorversuche bestimmt ist, kann am besten die Wirkungsweise einer anzuwendenden Methode klarlegen; deshalb wurde dieses zuletzt aufgeführte Material, mit einem $\overset{III}{R}$ = 102 und dem in der letzten Tabelle gegebenen Spektrum, als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen benutzt.

Verhalten der seltenen Erden gegen neutrales Kaliumchromat.

Eine saure Lösung der Erdnitrate wurde mit Kalilauge so lange versetzt, bis ein sehr kleiner, bleibender Niederschlag entstand. Von demselben wurde abfiltriert, wodurch man sicher war, eine neutrale Lösung zu besitzen. Diese gab mit K_2CrO_4 einen gelben, flockigen, dem Aluminiumhydroxyd ähnlichen Niederschlag. Wurde erwärmt, so vermehrte sich die Fällung bedeutend, die gelbe Farbe der Lösung aber schlug in intensives Rot, die Farbe von $K_2Cr_2O_7$, um. Zur Verarbeitung dieses Niederschlages wurde filtriert, die Fällung gewaschen und in Salzsäure gelöst; Zusatz von Alkohol bewirkte beim Erwärmen Reduktion der Chromsäure. In der grünen Lösung wurde die Säure teilweise mit Ammoniak abgeschwächt, worauf die Erden durch Oxalsäure gefällt werden konnten.

Das Filtrat des ersten Chromatniederschlages behandelte man noch zweimal auf dieselbe Weise, um zunächst einen Überblick zu gewinnen, ob chromsaures Kalium auf verschiedene Erden ungleich wirke, ob diese Methode sich überhaupt zur fraktionierten Fällung eigne. Der Gedanke lag nahe, dafs sich die schwächsten Basen am wenigsten mit einer so schwachen Säure, wie mit der Chromsäure sättigen und daher am leichtesten ausfallen würden.

Die aus der ersten Kaliumchromatfällung gewonnenen Oxalate wurden verglüht, die Farbe der geglühten Oxyde war jedoch zu unserer Überraschung braun und zeigte zugleich einen starken Didymgehalt an. Es erschien dieses sehr auffallend, da Didymoxyd als stärkste Base zuletzt ausfallen sollte. Die Äquivalentbestimmung, welche für die Erden des Ausgangsmateriales ein entsprechendes $\overset{III}{R} = \mathbf{102}$ ergeben hatte, lieferte für diese erste Chromatfällung schon $\overset{III}{R} = \mathbf{115.6}$. In der zweiten und dritten Fällung wurde die Farbe der Erden wieder heller; es wurden gefunden $\overset{III}{R} = \mathbf{111}$, bezw. $\overset{III}{R} = \mathbf{104.3}$.

Ob nun die Höhe des gefundenen $\overset{III}{R}$, wie solches den Erden der drei Fraktionen im Durchschnitt zukam, ausschliefslich von der Menge des darin enthaltenen Didyms bedingt war, darüber erhalten wir Aufschlufs durch Betrachtung der zugehörigen Spektren:

1. Fraktion:

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	sehr stark	Diα
679.4	deutlich	Diβ
654.7	Spur	Erα
640.4	Spur	Xα
579.2	**aufserordentlich stark**	**Diγ**
528.1	**sehr stark**	**Erβ**
512.2	deutlich	Diε
482	deutlich	Diζ
477.7		Smβ
469		Diη
463.2		Smβ
445.1	sehr stark	Diδ
452.6	schwach	Xζ
536.3	äufserst schwach	Xγ
428.5	ziemlich deutlich	Xη
409	ziemlich stark	Smβ

2. Fraktion:

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	sehr deutlich	Diα
679.4	sehr schwach	Diβ
640.4	Spur	Xα
579.2	sehr stark	**Diγ**
528.1	sehr deutlich	**Erβ**
512.2	schwach	Diε
482	schwach	Diζ
477.7		Smβ
469		Diη
463		Smβ
452.6	deutlich	Xζ
445.1	schwach	Diδ

3. Fraktion.

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	deutlich	Diα
579.2	schwach	**Diγ**
528.1	deutlich	**Erβ**
512.2	schwach	Diε
445.1	sehr schwach	Diδ

Wie leicht zu erkennen ist, sind in der 1. Fraktion zumeist Didym- und Erbin-Oxyde, also gerade die stärksten und die schwächsten der in dem Material vorhandenen Basen gleichzeitig angehäuft. Yttrium mit seiner, das Atomgewicht erniedrigenden Wirkung tritt erst in den folgenden Fraktionen hervor. Diese merkwürdige Thatsache führt zu folgenden Erwägungen:

Die beim Erwärmen beobachtete Rotfärbung der Lösung rührt augenscheinlich von der Bildung von saurem chromsauren Kali her. Dieselbe kann nur in der Weise erfolgen, dafs, wie vorausgesetzt war, ein Teil der Salze Chromsäure verliert und in basisches Salz,

event. Hydroxyd übergeht; hierbei sind zunächst zwei Fälle wahrscheinlich:

1. es werden nur die schwachen Basen zersetzt; dann erfolgt die Zersetzung naturgemäfs im umgekehrten Verhältnis der Basizität;
2. es werden alle Basen ziemlich gleichmäfsig zersetzt.

Gegen letztere Annahme spricht der Umstand, dafs Yttrium erst in den späteren der obengenannten Fraktionen hervortritt.

Für den 2. Fall aber ist geltend zu machen, dafs in der 1. Fraktion Didym und Erbium zusammen ausgefällt wurden. Hierbei ist jedoch die Möglichkeit nicht aufser acht zu lassen, dafs Di als schwerlösliches Salz unzersetzt, das schwächer basische Er dagegen als basische Verbindung ausfiel.

Klarheit hierüber konnten wir erhalten, wenn wir durch Anwendung verschiedener Temperaturen die Zersetzung der Erdsalze bald steigern, bald auf ein Minimum beschränkten. Die in der Kälte gefällten Partien wurden deshalb gesondert von dem beim Erwärmen abgeschiedenen untersucht:

Eine neue Portion desselben Materials ($\overset{III}{R} = 102$) versetzte man unter sorgfältiger Abkühlung so lange mit Kaliumchromat, als eine bemerkenswerte Vermehrung des Niederschlages zu sehen war. Die Fällung wurde abfiltriert, das gelbe Filtrat erwärmt und die hierdurch stark gerötete Lösung von dem jetzt ausgeschiedenen Niederschlage getrennt. Das Filtrat dieses zweiten, in der Wärme ausgefallenen Niederschlages wurde dann noch zweimal in derselben Weise behandelt, wodurch also im ganzen drei Fraktionen entstanden, deren jede in zwei Teile, einen kalt und einen warm gefällten Anteil, zerfiel.

Aus den gefundenen Erdäquivalenten berechneten sich die folgenden Werte für $\overset{III}{R}$ bei den einzelnen Fraktionen, deren Absorptionsspektren gleichzeitig beigefügt sind:

1. Fraktion:

a) in der Kälte gefällt: $\overset{III}{R} = 120.9$.

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	sehr stark	Diα
679.4	deutlich	Diβ
579.2	aufserordentlich stark	**Diγ**
528.1	sehr stark	**Erβ**
512.2	verschwimmend	Diε
482	deutlich	Diζ
477.7		Smβ
469		Diη
463.2		Smβ
445.1	aufserordentlich stark	Diδ
428.5	sehr deutlich	Xη
409	breit verschwimmend	Smβ

b) in der Wärme gefällt: $\overset{III}{R} = 111.7$.

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	stark	Diα
679.4	schwach	Diβ
579.2	stark	**Diγ**
528.1	stark	**Erβ**
512.2	schwach	Diε
445.1	ziemlich stark	Diδ
452.6	sehr deutlich	Xζ

2. Fraktion.

a) in der Kälte gefällt: $\overset{III}{R} = 113$.

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	stark	Diα
679.4	stark	Diβ
579.2	**stark**	**Diγ**
528.1	**stark**	**Erβ**
512.2	schwach	Diε
482		Diζ
477.7	stark	Smβ
469		Diη
463.2		Smβ
445.1	sehr stark	Diδ

b) in der Wärme gefällt: $\overset{III}{R} = 107$.

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	stark	Diα
679.4	deutlich	Diβ
654.7	deutlich	Erα
640.4	deutlich	Xα
579.2	**stark**	**Diγ**
536.3	dünn und scharf	Xγ
531.3	sehr schwach	Di
523.1	**sehr stark**	**Erβ**
512.2	verschwimmend	Diε
482		Diζ
477.7	deutlich	Smβ
469		Diη
463.2		Smβ
452.6	sehr deutlich	Xζ
445.1	sehr stark	Diδ
428.5	deutlich	Xη

3. Fraktion:

a) in der Kälte gefällt: $\overset{III}{R} = 107.6$.

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	sehr stark	Diα
708	sehr schwach	Di
679.4	schwach	Diβ
579.2	**sehr stark**	**Diγ**
528.1	**stark**	**Erβ**
512.2	verschwimmend	Diϵ
482		Diζ
477.7	ziemlich stark	Smβ
469		Diη
463.2		Smβ
445.1	sehr stark	Diδ
428.5	Spur	Xη

b) in der Wärme gefällt: $\overset{III}{R} = 102.4$.

λ	Stärke der Absorption	Zeichen des Elementes.
728.3	stark	Diα
679.4	schwach	Diβ
654.7	deutlich	Erα
579.2	**stark**	**Diγ**
528.1	**sehr stark und scharf**	**Erβ**
512.2	verschwimmend	Diϵ
482	sehr schwach	Diζ
477.7	sehr schwach	Smβ
469	deutlich	Diη
463.2	sehr schwach	Smβ
445.1	ziemlich stark	Diδ

Rest: $\overset{III}{R} = 99.8$.

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	ziemlich stark	Diα
679.4	sehr schwach	Diβ
654.7	sehr schwach	Erα
579.2	ziemlich stark	Diγ
523.1	ziemlich stark	Erβ
512.2	schwach	Diε
482	sehr schwach	Diζ
477.7	sehr schwach	Smβ
469	sehr schwach	Diη
463.2		Smβ
445.1	ziemlich stark	Diδ

Aus diesen Tabellen ersieht man, dafs Didym zumeist in den Kaltfällungen konzentriert wird, während die Warmfällungen verhältnismäfsig mehr Erbium enthalten.[1] Zugleich liefern die Äquivalentbestimmungen der in der Wärme gefällten Erden stets kleinere Verbindungsgewichte, bezw. Werte für $\overset{III}{R}$, als die Untersuchung der Kaltfällungen, ein Zeichen dafür, dafs Yttererde ($\overset{III}{Y} = 89$—90) in den Kaltfällungen wenig, in den durch Kaliumchromat in der Wärme erhaltenen Niederschlägen in gröfserer Menge ausfiel. Die Yttererde wird nach den Spektralbeobachtungen vornehmlich von dem schwächer basischen Erbin begleitet. — Die Neuabscheidung beim Erhitzen der mit K_2CrO_4 kalt gefällten Lösungen ist in der That eine Folge der schwachen Basizität dieser Erden und, mit der Rotfärbung der Lösungen zusammen betrachtet, ein Zeichen der Zersetzung.

Das Kaliumchromat wirkt auf die Nitratlösung seltener Erden also in doppelter Weise ein: in der Kälte vornehmlich als Fällungsmittel für Didymchromat, in der Wärme als Mittel zur Ausscheidung von basischen Erbium- und Yttriumverbindungen. Diese Unterschiede sind weit davon entfernt, um für quantitative Trennungen

[1] Die X-Linien erscheinen, mit Ausnahme von Xη, ebenfalls mehr in den Warmfällungen, wie dieses besonders aus der zweiten Fraktion, b, zu ersehen ist.

dieser Erden verwertet zu werden — wir besitzen zur Zeit überhaupt noch keine auch annähernd genaue quantitative Trennungsmethode für die Oxyde dieser Gruppe —, aber immerhin ist das neutrale chromsaure Kali vielleicht in eigenartiger Weise bei Verarbeitung seltener Erden anzuwenden, indem man durch abwechselnde Fällung in der Kälte und in der Wärme aus einem Gemisch dieser Oxyde einmal die starken, dann vornehmlich schwächere Basen absondert und so die zu trennenden Erden von zwei verschiedenen Seiten zugleich angreift.

Darstellung von Didymoxyd aus einem Gemisch von Gadoliniterden mittelst Kaliumchromat.

Es wurde untersucht, ob und wie schnell sich durch Wiederholung der „Kaltfällung" mittelst Kaliumchromat Didymoxyd herstellen liefs. Auch schon in Anbetracht der erneuten Untersuchung, welcher das Didym seit der Spaltung in Neodidym und Praseodidym unterzogen wird, schien die Anstellung dieser Versuche von Interesse.

Zu einem Vorversuch wurden fünf verschiedene Erdgemische, welche alle aufser Yttererde Erbin-, sowie Didym-Erden enthielten und nach vorgenommenen Äquivalentbestimmungen die folgenden Werte für $\overset{III}{R}$

— 111.7, 113, 115 6, 120.9 und 135 5 — Mittel = **119.8** —

ergeben hatten, vereinigt und in Nitratlösung übergeführt. Nach Abstumpfen der überschüssigen Säure wurde mit Kaliumchromat in der Kälte gefällt und die im Niederschlag enthaltene Erde untersucht; sie lieferte ein $\overset{III}{R}$ = **133.7**. Dieselbe wurde in Nitratlösung übergeführt und mit dieser Lösung die Chromatfällung in der Kälte wiederholt. Nach den Bestimmungen des Verbindungsgewichtes war jetzt ein Material mit $\overset{III}{R}$ = **137.7** und nach nochmals wiederholter Chromatbehandlung ein solches mit $\overset{III}{R}$ = **142** erhalten. Zugleich war nach diesen drei Operationen das Didymspektrum bedeutend intensiver geworden.

Dieses gab Veranlassung, ein Material, das, wie aus Folgendem hervorgeht, aufser geringeren Mengen von Samarium und Holmium: Erbin-, Didym- und Ytter-Erdein anscheinend ungefähr gleichen Mengen enthielt, obiger Darstellungsmethode für Didymoxyd zu unterwerfen. Die Nitratlösung des Ausgangsmateriales zeigte das Spektrum:

λ	Stärke der Absorption.	Zeichen des Elementes.
728.3	**sehr stark**	Diα
679.4	**schwach**	Diβ
579.2	**sehr stark**	**Diγ**
523.1	**stark**	**Erβ**
512.2	**verschwimmend**	Diε
482	**deutlich**	Diζ
477.7		Smβ
469		Diη
463.2		Smβ
445.1	**stark**	Diδ
428.5	**sehr deutlich**	Xη

Es enthielt hiernach viel Erbium und Didym und lieferte nach der Äquivalentbestimmung der Erde ein $\overset{\text{III}}{R} = 131.5$. Demnach ist beträchtlich Yttererde zugegen und wohl in ungefähr gleicher Menge wie Erbin- und Didym-Oxyd, denn:

$$\frac{(\overset{\text{III}}{Er} = 166) + (\overset{\text{III}}{Di} = 146) + (\overset{\text{III}}{Y} = 90)}{3} = 134 \overset{\text{III}}{R}),$$

welcher mittlere Wert nicht weit vom gefundenen $\overset{\text{III}}{R} = 131.5$ abweicht. Dieses Material wurde durch Fällung mit K_2CrO_4 in der Kälte in vier Fraktionen zerlegt:

Die 1. und 2. Fraktion lieferten beide bei der Analyse sofort ein $\overset{\text{III}}{R} = \mathbf{146}$, wobei das Oxyd vor Überführung in Sulfat im Wasserstoffstrom bis zur Konstanz erhitzt war. Die 3. Fraktion ergab $\overset{\text{III}}{R} = 138.3$, die 4. Fraktion: $\overset{\text{III}}{R} = 126.2$.

Die 1. und 2. Fraktion hatten also sogleich den früheren Atomgewichtswert für Didym ergeben, vielleicht um ein Geringes zu hoch. Im Spektrum war die Erα-linie nicht mehr sichtbar, wohl aber noch Erβ. Als nach Vereinigung dieser beiden Fraktionen auf die Lösung derselben die Chromatmethode noch einmal zur Anwendung gekommen war, zeigte sich auch die Erβ-linie schon blasser und das Didymoxyd lieferte bei der Analyse jetzt $\overset{\text{III}}{R} = 145.3$.

Betrachten wir die bisher gefundenen Atomgewichte für Didym: MARIGNAC bestimmte es zu 144 im Jahre 1853, HERMANN zu 142.44 im Jahre 1860, ERK zu ca. 143 und ZSCHIESCHE zu 141.2 im Jahre 1870, CLEVE zu 147.01 im Jahre 1874, MARIGNAC in demselben Jahre zu 143.6—144. BRAUNER fand 1882 den Wert 146.58, den er aber selbst wieder verwarf und durch 145.42 ersetzte. Später zerlegte er anscheinend reinstes Didym in Erden, deren Atomgewichte zwischen 143.3 und 149.4 variierten. Die Erhöhungen des Atomgewichtes rührten nach ihm von Beimengungen von Erbium, Holmium und Samarium her. AUER VON WELSBACH endlich fand bei der Zerlegung des Didyms für Praseodidym 143.6, für Neodidym 140.8.

Nach diesen Angaben scheint das Atomgewicht des nach der Chromatmethode gewonnenen Didyms etwas zu hoch zu sein; die Ursache davon ist leicht in Spuren von hartnäckig anhaftendem Samarium und auch Erbium zu finden, von welchem es nötigenfalls durch fraktionierte Ammoniakfällung getrennt werden kann.

Im übrigen stimmte das erhaltene Oxyd sehr wohl mit den für das gewöhnliche Didymoxyd überkommenen Angaben überein. Es war von dunkelbrauner Farbe, wie es auch MOSANDER, HERMANN, ZSCHIESCHE erhalten haben. Bei der Reduktion im Wasserstoffstrom ging die Farbe in schmutziges Hellgrau über. Der Mehrgehalt der braunen Erde an Sauerstoff betrug nach zwei Bestimmungen des reinen Materials 0.447 und 0.5%. HERMANN, sowie MARIGNAC erhielten einen Mehrgehalt von 0.446, 0.32 und 0.88%. FRERICHS und SMITH (*Lieb. Ann.* 191) glaubten, für diesen Mehrgehalt 7.13% zu finden, wurden aber von CLEVE, NILSON u. a. längst widerlegt. Das Sulfat des mittelst Chromat dargestellten Oxydes erschien gewöhnlich als ein aus verfilzten Nadeln zusammengebackener Kuchen von violetter Farbe, gleich der der Blüten von Colchicum autumnale. Die Boraxperle wurde vom Oxyd rötlich gefärbt.[1]

Man kann also aus einer Erdnitratlösung, welche nicht zu gering didymhaltig ist, eventuell schon durch eine „Fällung mit Kaliumchromat in der Kälte“ recht reines Didymoxyd (im gewöhnlichen Sinne des Wortes) erhalten; bei geringerem Didymgehalt eines Erdmateriales ist das Didym nur durch mehrfach wiederholte Behandlung mit Chromat zu isolieren.

---

[1] Über die interessante Eigenschaft des Didymglases, auf sein eigenes hellrotes Fluorescenzlicht Absorption auszuüben, vergl. LOMMEL, *Ann. Phys.* (2) 24.

Schliefslich war zur Aufklärung der Reaktion zwischen Kaliumchromat und Didymnitrat noch folgender Versuch durchzuführen:

Da der durch K_2CrO_4 gefällte Didymniederschlag, entsprechend der Kaliumdidymsulfatfällung, möglicherweise aus einem Kaliumdidymchromat bestehen konnte, so wurden ca. 0.3 g neutrales Didymsulfat mit sehr konzentrierter Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt gefällt, wodurch das Didym vollständig ausgeschieden wurde.

Nach dem Auffüllen der Lösung auf 250 ccm und Absitzen des Niederschlages wurden aus der überstehenden Flüssigkeit mittelst der Pipette 10 ccm der Kaliumchromatlösung herausgenommen. Eine Bestimmung des darin vorhandenen Kaliums ergab die ganze, als Kaliumchromat angewandte Kaliummenge in der Lösung. Doppelsalzbildung findet daher nicht statt.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und gegen salzsaures Anilin.

Von

GERHARD KRÜSS.

Zerlegt man Gemische seltener Erden durch partielle Zersetzung der Nitrate in der Hitze, oder durch teilweise Fällung der Hydroxyde mittelst Ammoniak systematisch in eine große Anzahl von Fraktionen, so gelingt es verhältnismäßig noch am leichtesten, die schwächsten, sowie die stärksten Basen unter den seltenen Erden zu isolieren. Auch besitzen das Ceroxyd einerseits, das Didym- und Lanthanoxyd andererseits in anderen Richtungen etwas ausgeprägtere Eigenschaften als die Erden mittlerer Basicität, als die Ytter-, Terbin-, Holmin-, Erbin-, Thulin- und auch als die Ytterbin-Erde. Die Charakterisierung gerade letzterer Körper ist deshalb bis jetzt auch noch sehr unvollkommen geblieben.

Da selbst verdünntes Ammoniak sich als zu starke Base zur vorteilhaften Trennung speciell von Ytterbin-Erbin-Erdgemischen erwiesen hatte, so wurden nach einer meiner früheren Mitteilungen[1] Versuche angestellt, alkoholische Auflösungen neutraler Erdsalze mit alkoholischen Lösungen substituierter Ammoniake zu fällen. Bediente man sich als Fällungsmittel einer alkoholischen Anilinlösung, so konnten Gemische gerade der so schwer trennbaren Ytterbin-Erbin-Ytter-Erden verhältnismäßig leicht in Oxyde mit beträchtlich verschiedenen Äquivalenten zerlegt werden. Bei weiterem Arbeiten hat sich nun die Anwendung des Anilins als ganz vorzüglich zur Trennung der seltenen Erden überhaupt erwiesen; es zeigte sich, daß das Anilin hierbei in verschiedener Weise zur Anwendung gelangen kann.

1. Trennung der seltenen Erden durch partielles Zersetzen ihrer Chloride mit Anilin in weingeistiger Lösung.

Anfangs wurden die Fällungen der Erdchloridlösungen durch Anilin bei niederer Temperatur ausgeführt; es sind die in dieser

---

[1] Beiträge zur Chemie des Erbiums und Didyms, *Lieb. Ann.* **265**, 16.

Weise erhaltenen Resultate schon in *Lieb. Ann.* **265**, 19 aufgeführt. Weit bessere Resultate erhält man jedoch, wenn man die Fällungen mit Anilin bei ungefähr 90° vornimmt.

Zur Trennung werden die Erden zunächst in möglichst säurefreie Chloride übergeführt, diese in 50prozentigem Alkohol gelöst und Anilin in weingeistiger Auflösung (ebenfalls 50prozentiger Alkohol) hinzugefügt; das Ganze wird auf dem Wasserbad, oder auf einem grofsen, niedrig brennenden Gasofen in Schalen auf 90° erwärmt.[1] Es tritt alsbald Trübung ein, die nach einiger Zeit (10—30 Min.) sich in Flocken abscheidet, ebenso wie wenn man verdünnte Thonerdesalzlösung mit überschüssigem Ammoniak fällt; Umrühren befördert diese Ausscheidung. Man filtriert heifs und wäscht mit 30—50prozentigem Weingeist nach. Sorgfältig ist darauf zu achten, dafs der während der Operation verdampfende Alkohol stets wieder ersetzt wird, weil sich sonst Anilin abscheidet und das Filtrieren dadurch sehr verlangsamt wird.

Als Beispiel diene:

Ausgangsmaterial (Er, Yt, Holm); $\overset{III}{R} = 129.06$
Fällung, etwa = $^1/_3$ des Ganzen; $\overset{III}{R} = 141.92$
Filtrat, „ = $^2/_3$ „ „ ; $\overset{III}{R} = 125.8$.

Der procentische Gehalt des Lösungsmittels an Alkohol ist insofern von Einflufs, als es sich darum handelt, das Anilin in Lösung zu halten. Verwendet man eine wässerige Lösung des Erdchlorides, so ist es nur nötig, dieselbe soweit mit Wasser zu verdünnen, dafs bei der Reaktionstemperatur von 90° Anilin in mehr als äquivalenter Menge gelöst wird. Man bekommt auch in dieser Weise gute Resultate, wie der folgende Versuch zeigte:

Ausgangsmaterial (Er, Yt, Ho oder X); $\overset{III}{R} = 129.06$
Fällung, ungefähr = $^1/_5$ des Materiales; $\overset{III}{R} = 145.02$.

Immerhin ist die Fraktionierung der Erden mit Anilin in wässeriger Lösung nicht für die Praxis zu empfehlen, da sich die Flüssigkeiten hierbei sehr schlecht filtrieren lassen; stets ist das Fällen mit Anilin in weingeistiger Lösung vorzuziehen. Hierbei ist

---

[1] Unterläfst man das Erwärmen und arbeitet bei Zimmertemperatur, so findet zuweilen überhaupt keine Fällung statt. Tritt Zersetzung ein, so zeigt sich bei Kaltfällung der Niederschlag stets in Gestalt einer schleimigen Trübung, was das Filtrieren und Auswaschen aufserordentlich erschwert.

zu bemerken, dafs die Menge des Lösungsmittels von wesentlichem Einflufs auf die Menge des ausgeschiedenen Niederschlages ist. In einigen Fällen fiel ein Niederschlag sogar erst bei nachträglicher Verdünnung aus. Auf Grund der Dissociationshypothese verdünnter Lösungen ist diese Erscheinung verständlich.

Wichtig für das Gelingen der Reaktion ist die Menge der vorhandenen Salzsäure. Oftmals genügt es nicht, vor der Auflösung in Weingeist die Chloride zweimal auf dem Wasserbade einzudampfen, um überhaupt eine Fällung zu erzielen. Man gelangt deshalb am sichersten, namentlich bei Verarbeitung gröfserer Mengen von Erden, zum Ziele, wenn man die salzsaure Lösung derselben über einem Gasofen vorsichtig eindampft und das trockene Chlorid solange nach erfolgtem Schmelzen weiter erhitzt, bis es gerade fest wird. Mit gehöriger Vorsicht hergestellt, löst sich der Rückstand in verdünntem Alkohol klar auf, indem wohl zum Teil auch basische Chloride in Lösung gehen, und die Erden sich hierin analog der Thonerde verhalten.

Um indessen auch dann, wenn durch Anilin keine Fällung eintritt, eine solche zu erzwingen, kann man unter starkem Umrühren sehr verdünnte, weingeistige Ammoniaklösung zusetzen, doch nur solange, bis eine gleichmäfsige Trübung eintritt, die dann bei weiterem Erhitzen sich von selbst in einen voluminösen Niederschlag verwandelt.

Die Menge des Anilins wähle man stets so, dafs dieselbe mehr als hinreichend ist, alle Salzsäure an sich zu binden. Will man den gebildeten Niederschlag vermehren, so kann dies, allerdings nur in beschränktem Mafse, durch weiteren Anilinzusatz geschehen. Mehr als ein Drittel der Gesamtmenge Erde konnte bis jetzt auch durch sehr grofsen Überschufs von Anilin niemals zur Fällung gebracht werden. Ist man gezwungen, mit stärker konzentrierten Lösungen zu arbeiten, so gelingt es oft kaum, $^1/_{15}$ der gesamten Erde niederzuschlagen. Den zweckmäfsigsten Verdünnungsgrad der weingeistigen Erdchloridlösungen im allgemeinen anzugeben, ist schwierig, da einerseits die Natur des zu bearbeitenden Erdgemisches darauf von wesentlichem Einflufs ist, andererseits aber die Menge des Niederschlages von dem beabsichtigten Erfolge abhängig gemacht werden mufs. Hierbei ist zu beachten, dafs, ganz allgemein, die Differenz zwischen dem durchschnittlichen Verbindungsgewichte der Erden des Ausgangsmateriales und demjenigen der Anilinfällung um so geringer ausfällt, je gröfser die Menge des Niederschlages ist.

Will man schnell ein Gemisch von Erden in wenige Fraktionen zerlegen, so verdünne man stets so weit als praktisch nur irgend thunlich ist, ohne hierdurch das Arbeiten durch allzu grofse Volumina an Flüssigkeit unbequem zu machen; so sollen in 1 Liter Lösung ca. 20 g Erde enthalten sein. Dieses wird offenbar unmöglich, wenn es gilt, gröfsere Quantitäten von Erden zu verarbeiten. Schon bei 100 g Erde mufs man mit ca. 5 Liter Flüssigkeit arbeiten, deren Filtration zu lange Zeit beansprucht.

Während obiges Verfahren der partiellen Fällung mit Anilin sich zur Verarbeitung kleinerer Mengen von Erden gut eignet, kann man geringe wie auch grofse Mengen von seltenen Erden bequem und noch vorteilhafter in folgender Weise zur Trennung bringen.

2. Trennung der seltenen Erden durch Behandeln der Hydroxyde mit salzsaurem Anilin.

Die Thatsache, dafs bei Gegenwart von freier Salzsäure selbst ein grofser Überschufs von Anilin in Erdsalzlösungen keine Fällung bewirkt, weist darauf hin, dafs die Hydroxyde der Erden in einer Lösung von salzsaurem Anilin löslich sind. Die ganze, im voraufgehenden Abschnitte geschilderte Reaktion beruht also auf einem Gleichgewichtszustand zwischen Hydroxyd und salzsaurem Anilin einerseits und Anilin und Erdchlorid andererseits. Die fraktionierende Wirkung des Anilins auf Erdchloride in alkoholischer Lösung ist demnach nicht direkt darauf zurückzuführen, dafs, wie früher angenommen wurde[1], Anilin stärker basisch als ein Teil der Erden und schwächer als der übrige sei. Denn sogar Yttrium und Didym erwiesen sich bei weiteren Versuchen als durch Anilin fällbar, wenn sie in dem verwendeten Material nur stark genug angereichert waren gegenüber den schwächer basischen Erden. Auch waren Versuche, ein successives Abscheiden der einzelnen Erden entsprechend ihrer Basicität zu erreichen durch Anwendung einer Anzahl von organischen Verbindungen, welche selbst in ihrer Basicität um weniges voneinander verschieden waren, von keinem günstigeren Erfolge begleitet. Basen, die durch Eintritt aliphatischer Reste in die Amidogruppe oder in den Benzolkern des Anilins entstehen, wie Monoaethylanilin und Dimethylanilin einerseits, o- und p-Toluidin andererseits, ergaben, erstere wie vorauszusehen infolge ihrer stärkeren Basicität schlechtere Resultate, letztere die gleichen

[1] *Lieb. Ann.* **265**. (l. c.)

Resultate wie Anilin. Mit Diphenylamin, sowie mit α- und β-Naphtylamin, welche schwächere Basen als das Anilin sind, gelang es nicht, Fällungen zu erzielen.

Beruht aber die anfangs geschilderte Reaktion in der Tat auf einem Gleichgewichtszustand zwischen Anilin und Erdchlorid einerseits, Hydroxyd und salzsaurem Anilin andererseits, so mufs sich ein solcher auch in der Weise herstellen lassen, dafs man die frisch gefällten, in heifsem Wasser aufgeschwemmten Hydroxyde teilweise in salzsaurem Anilin löst, zu dem man noch soviel freies Anilin geben kann, als sich löst.

Zu diesem Zweck versetzte man die Erdchoridlösung in Schalen vorsichtig mit verdünntem Ammoniak unter Umrühren, bis die über dem Hydroxyde stehende Flüssigkeit eben auf Curcumapapier wirkte. Dann wurde auf dem Gasofen auf ca. 60° erwärmt und durch fortwährendes Umrühren der anfangs zu Klumpen geballte Niederschlag gleichmäfsig schwebend in der Flüssigkeit verteilt, worauf eine Lösung von salzsaurem Anilin zugefügt wurde. Die Menge des letzteren richtet sich natürlich danach, wie viel Erde man zu lösen beabsichtigt. Alsdann wurde die Temperatur zwei bis drei Stunden lang bei 60° erhalten und während dieser Zeit durch oftmaliges Umrühren das Absetzen des ungelösten Hydroxydes verhindert. Schliefslich liefs man 15 Minuten stehen und gofs die überstehende Flüssigkeit, welche Lösung No. 1 lieferte, direkt aufs Filter. Der gut abfiltrierende Niederschlag wird, nach dem Auswaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und die jetzt erhaltene Erdchloridlösung wiederum wie oben behandelt. So gewinnt man eine Fällung von Hydroxyd, die beim zweiten Behandeln mit salzsaurem Anilin rückständig bleibt; man kann in dieser Weise durch fraktionierendes Auflösen ein Gemisch von Erden bequem in beliebig viele Fraktionen zerlegen. Obiges Verfahren ist noch zu vereinfachen, indem man nicht, wie beschrieben, die Erdchoridlösung zunächst mit Ammoniak vollständig fällt und dann krystallisiertes Anilinchlorhydrat oder eine Lösung desselben hinzufügt, bis die erwünschte Menge Erde in Lösung gegangen ist, sondern verfährt wie folgt:

Man lasse freie Salzsäure in der Erdchloridlösung und füge zur Flüssigkeit etwa gleiche Gewichtsmengen Anilin, als Gramme Erde sich in Lösung befinden, hinzu. Nachdem das Anilin in Lösung gegangen ist, kann man durch entsprechenden Ammoniakzusatz die gewünschte Quantität Erde ausfällen und nach 1½

ständigem Erwärmen des Ganzen auf 80° die *erhaltene Fraktion abfiltrieren.* Das Filtrieren soll durch trockene Filter geschehen, da durch vorher befeuchtete Filter die Flüssigkeit bei diesen Operationen leicht trübe durchläuft.

In dieser letzteren Form ist die Anwendung des Anilins zur Zerlegung auch gröfserer Quantitäten von Erden sehr bequem; dieselbe kam schliefslich, wie aus späteren Publikationen ersichtlich sein wird, auch fast nur mehr in dieser Modifikation zur Benutzung. Hierbei ist zu beachten, dafs durch diese eine Methode die Möglichkeit gegeben ist, eine Erde sowohl von den stärker basischen, als auch von den schwächer basischen Beimengungen zu reinigen. Scheidet man aus der Lösung, welche Erdchlorid + salzsaures Anilin enthält, durch Hinzufügen von Ammoniak einen kleineren Teil der Erden als Hydroxyd ab und benutzt diese *Fällungen* als einzelne Fraktionen, so gewinnt man in diesen die schwächstbasischen Bestandteile des Erdgemisches. Die stärkeren Basen dagegen sondert man ab, wenn man die Erdchlorid-Anilinchlorhydrat-Lösung mit verhältnismäfsig viel Ammoniak versetzt, so dafs nur ein kleinerer Teil der Erden in *Lösung* bleibt, abfiltriert und die im Filtrat in *Lösung* befindlichen Erden als Fraktionen des Ganzen ausscheidet. Die letztere Operation wurde der Kürze halber als „*Anilinlösung*“, die erstere Art der Behandlung mit Anilin als „*Anilinfällung*“ bezeichnet. So wurde beispielsweise ein Erbinmaterial, welches Holminerde enthielt, von dieser gereinigt und zugleich auf Gegenwart von Ytterbin untersucht. Es ist dieses eine Aufgabe, welche durch Zersetzen der Nitrate in der Hitze nur nach vielen einzelnen Operationen gelöst werden kann. Durch Anwendung der Anilinmethode gelangte man schnell zum Ziel, indem man in soeben beschriebener Weise der Reihe nach: Lösung No. 1, Fällung No. 1, Lösung No. 2, Fällung No. 2 u. s. w. aus dem Gesamtmaterial abschied und schliefslich eine „Mitte“ übrig behielt. Entsprechend dem Holmin-, eventuell auch Terbin-Gehalt zeigte die angewandte Erbinerde ein niedrigeres Verbindungsgewicht, als gereinigtes Erbiumoxyd, ($\overset{III}{Er} = 166$ ca.); es wurde für das Ausgangs-Material ein $\overset{III}{R} = 162.67$ gefunden. Dieses Material zerlegte man in:

Lösungen:				Mitte	Fällungen:			
1.	2.	3.	4.		4.	3.	2.	1.
—	—	—	$\overset{III}{R} = 161.48$	$\overset{III}{R} = 168.6$	$\overset{III}{R} = 167.74$	—	$\overset{III}{R} = 167.9$	$\overset{III}{R} = 167.9$

Durch die „Lösungen“ waren also stärker basische Anteile ($\overset{III}{Tr} = 158$, $\overset{III}{Ho} = 161$) vom Erbium, das ein $\overset{III}{R}$ zwischen 166 und 168 besitzen soll, getrennt und zwar, wie es schien, ziemlich scharf im Sinne des unten auf pag. 113 vorhandenen punktierten Striches.

Zugleich ist aus den durch Analyse der „Fällungen“ gefundenen $\overset{III}{R}$ von 167.7 — 167.9 zu ersehen, daſs das Erbinmaterial frei von Ytterbinerde war. — Ferner wurde ein anderes Erbiummaterial von einem $\overset{III}{R} = 158.02$, das auſser Holmium vor allem auch noch Yttrium enthielt. durch 3 Operationen mit Anilin in 4 Teile zerlegt. Nach den vorgenommenen Aequivalentbestimmungen der Erden entsprachen jetzt den einzelnen Fraktionen ein $\overset{III}{R}$ wie folgt:

I.	II.	III.	IV.	Ausgangs-material.
168.8	nicht bestimmt	149.57	102.15	158.02.

Diese wenigen Daten sind vielleicht schon zur Genüge geeignet, um die Anwendbarkeit des Anilins bei Verarbeitung seltener Erden darzuthun. Die später mitzuteilende Bearbeitung der Erbin-, Holmin- und Terbin-Erde nach der Anilinmethode wird ferner viele Belege enthalten für die Überlegenheit dieses Verfahrens gegenüber den bisher zur Trennung und Isolierung dieser Erden angewandten Methoden.

Auch bei dieser Untersuchung wurde ich in sehr geschickter Weise von meinem Assistenten, Herrn Dr. Karl Hofmann, unterstützt, wofür ich demselben zu bestem Dank verpflichtet bin. Das Material, welches bei dieser und den voraufgehenden vier Untersuchungen über seltene Erden — *Diese Zeitschr.* **3**, 44; **3**, 60; **3**, 89; **3**, 92 — zur Verwendung kam, war aus Mitteln des Elizabeth Thompson Science Fund beschafft worden und ich möchte auch an dieser Stelle den Trustees jener Stiftung nochmals herzlichen Dank für die werthvolle Beihülfe sagen.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Uber einige Doppelfluoride.

Von

HANS VON HELMOLT.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die Lösung eines Ammoniumsalzes, wie des Salmiaks, des schwefelsauren Ammons u. a., bei längerem Kochen mehr oder weniger sauer wird. Diese Erscheinung beruht auf einer Dissociation des betreffenden Salzes, indem eine bestimmte Menge des gelösten Salzes in seine Bestandteile, Säure und Ammoniak, zerfällt; letzteres entweicht teilweise, und die zuvor neutral reagierende Lösung wird sauer.

Der Vorgang läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$x\,NH_4Cl = (x-1)\,NH_4Cl + HCl + NH_3.$$

Nähere Untersuchungen über diese Erscheinungen sind besonders beim Salmiak gemacht worden. So zerfallen nach DIBBITS[1] bei 100° 0,062% des in Lösung befindlichen Salzes. Sogar bei 37° schon konnte von LEEDS[2] durch Alizarinpapier eine Dissociation ermittelt werden, da der Dampf einer Salmiaklösung bei dieser Temperatur stark alkalisch reagierte. Bei einer bestimmten höheren Temperatur von ca. 350° ist, wie allgemein bekannt, die Dissociation eine vollständige.

Ein ähnliches Verhalten wie Salmiak zeigen auch die anderen Halogenverbindungen des Ammoniums.

Bromammonium giebt schon bei ziemlich niedriger Temperatur Ammoniak ab und zeigt dann saure Reaktion. Auch Jodammonium verliert leicht Ammoniak und zwar unter Bildung von Jodammoniumjodid NJH_3J[3], verhält sich also etwas anders als die vorher angeführten Ammoniumsalze.

Am auffallendsten ist aber das Verhalten einer Lösung von Fluorammonium. Wird dieselbe nämlich eingedampft, so giebt sie so lange Ammoniak ab, bis sich das saure Salz $NH_4F.HF$ als körnigkrystallinische Mafse gebildet hat. Nebenbei bemerkt, beruht auf dieser Eigenschaft der Salzlösung ihre Fähigkeit, Glas zu ätzen.

---

[1] *Ber. deutsch chem. Ges.* (1872). 820.

[2] *Amer. J. sc. and arts* (*Sill.*) (1874). [3] 7, 197.

[3] *Journ. chem. soc.* [2], 1, 239

Nun ist schon lange bekannt, daſs sowohl die Verbindungen von Chlor, Brom und Jod mit Ammonium, als auch Fluorammonium groſse Neigung besitzen, sich mit vielen entsprechenden Metallhalogeniden zu Doppelsalzen zu vereinigen.

Solche Salze, wie $ZnCl_2.2NH_4Cl$ und $ZnCl_2.3NH_4Cl$ [1], $Fe_2Cl_6.4NH_4Cl + 2aq$ [2], $ZnJ_2.2NH_4J$ [3], $Fe_2F_6 6NH_4F$ [4] und $Fe_2F_6.4NH_4F$ [5] etc. sind leicht darzustellen, wenn man die äquivalenten Mengen der beiden Salzlösungen vermischt, koncentriert und der Verdunstung überläſst. Auch Doppelsalze mit Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumfluorid etc. wurden so erhalten.

Einige solcher Ammonium-Doppelsalze jedoch, besonders das Ammoniumzinkchlorid und ähnliche, bilden sich auch auf eine andere, eigentümliche Weise. Behandelt man nämlich Salmiaklösung mit Zinkhydroxyd, so löst sich schon ein Teil des letzteren bei mäſsiger Erwärmung darin auf, beim Kochen jedoch leicht und völlig unter starker Entwickelung von Ammoniak. Das Zinkoxyd, als starke Base, macht hierbei aus dem Salmiak das flüchtige Ammoniak frei, begiebt sich selbst an dessen Stelle und bildet so ein Doppelsalz, welches leicht löslich ist, beim Koncentrieren aber als Krystallmasse zu gewinnen ist. Der Vorgang läſst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4NH_4Cl + Zn(OH)_2 = ZnCl_2.2NH_4Cl + 2H_2O + 2NH_3.$$

Kadmiumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd [6] und einige andere verhalten sich ähnlich. Versucht man dagegen durch Eintragen eines weniger basischen Oxyds oder Hydroxyds in heiſse Salmiaklösung ein entsprechendes Doppelsalz zu erhalten, so findet nur eine geringe oder auch gar keine Einwirkung statt. Kupferhydroxyd z. B. wird nach längerem Kochen mit Salmiaklösung mit blauer Farbe etwas gelöst, Eisenhydroxyd dagegen so gut wie gar nicht, Nickelhydroxyd etwas leichter. In einigen Fällen muſs also auch hier die Bildung von Doppelsalzen stattfinden, was aus der Löslichkeit des Hydroxyds geschlossen werden kann; so beim Kupfer- und Nickelhydroxyd, indem die heiſse Salmiaklösung teilweise dissociiert, also sauer wird

---

[1] Marignac, Pierre: *Ann. Chim. Phys.* [3], **16**, 251.
[2] Fritsche, *Journ. pr. Chem.* **18**, 484.
[3] Rammelsberg, *Pogg. Ann.* **48**, 665.
[4] Marignac, *Ann. Chim. Phys.* [3], **60**, 306.
[5] Nicklès, *Journ. Pharm. Chim.* **7**, 15.
[6] Wittstein, *Repert.* **57**, 32.

und einen kleinen Teil des vorhandenen Metallhydroxyds löst. Hierauf zersetzt sich die wieder neutrale Salmiaklösung von neuem, und der Vorgang einer Doppelsalzbildung setzt sich fort, so lange als die Flüssigkeit kochend gehalten wird.

Wie schon hervorgehoben wurde, ist die wässerige Lösung des Fluorammoniums ganz besonders zur Zersetzung geneigt unter Bildung des sauren Salzes $NH_4F.HF$. Auch ist bekannt, dafs die Fluoride überhaupt gern saure Salze bilden, was bei den anderen Halogensalzen meist nicht der Fall ist. Es lag daher die Frage nahe, ob sich eine Lösung von Fluorammonium beim Behandeln mit Hydroxyden, besonders auch mit schwachen Basen wie $Cu(OH)_2$, $Fe_2(OH)_6$ etc., die sich gegen Salmiak indifferent verhalten, unter Bildung von Doppelsalzen, ob schwer oder leicht löslich, zersetze. Die Aussicht auf Erfolg wurde auch dadurch eine ziemlich günstige, da mehrere solcher Doppelsalze schon auf gewöhnlichem Wege früher dargestellt worden waren, aufserdem auch das Zink- und das Aluminiumsalz nach der von mir in Aussicht genommenen Methode (siehe die später aufgeführte Litteratur).

In vorliegender Arbeit wird es sich also darum handeln, das Verhalten der Metallhydroxyde gegen Fluorammon zu untersuchen, mit der Aussicht, schon bekannte, aber meist wenig untersuchte Doppelsalze auf diesem Wege zu erhalten, ferner auch, neue analoge Salze zu gewinnen. Ich habe mich dabei auf die bekannteren Elemente beschränken müssen.

Litteratur der Doppelfluoride.

Die ersten Angaben über Doppelsalze der Fluoride überhaupt rühren von Berzelius her, welcher die ihm bekannten, zum grofsen Teile von ihm selbst dargestellten in seinem Lehrbuche anführt. Die wichtigsten derselben sind:

Kalium-Aluminiumfluorid, $Al_2F_6 + 6KF$.
Natrium-Aluminiumfluorid, $Al_2F_6 + 6NaF$.
Lithium-Aluminiumfluorid und Ammonium-Aluminiumfluorid (ohne Formelangaben).
Beryllium-Kaliumfluorid, $BeF_2 + 2KF$.
Kalium-Eisenfluorür, $FeF_2 + 2KF$.
Kalium-Eisenfluorid, $Fe_2F_6 + 6KF$ und $Fe_2F_6 + 4KF$.
Kalium- und Ammonium-Kobaltfluorür (ohne nähere Angaben).
Kalium- und Ammoniumnickelfluorür (ohne nähere Angaben).

Kalium-Zinkfluorid, $ZnF_2 + 2KF$.
Kalium-Kupferfluorid, $CuF_2 + 2KF$.
Ammonium-Quecksilberfluorid.
Kalium-, Natrium-, Ammonium-Chromfluorid (ohne Formelangabe).

Weitere Angaben über derartige Doppelfluoride sind im Folgenden zusammengestellt, wobei vergleichsweise auch die Kalium- und Natriumverbindungen aufgeführt sind. Über Doppelsalze des Fluorantimons mit Fluoralkalien berichtet FLÜCKIGER.[1] Unter diesen sind hervorzuheben: $SbF_3.3KF$, durch Lösen von einem Teile Sb_2O_3 in überschüssiger Flufssäure und Hinzufügen von 3 Teilen K_2CO_3, Krystallblättchen. $SbF_3.2KF$ entstand als Nebenprodukt, $SbF_3.KF$ wurde auf ähnliche Weise dargestellt. Ebenfalls $SbF_3.3NaF$, $SbF_3.2LiF$, $SbF_3.3NH_4F$ und $SbF_3.2NH_4F$. Letzteres bildet sich leichter als das vorhergehende und schiefst in grofsen rhombischen Tafeln und Prismen an; es zieht Feuchtigkeit an und greift in Lösung Glas stark an. Eine Beschreibung der Doppelsalze von SnF_4 und SiF_4 ist von MARIGNAC[2] zuerst angegeben. Danach gehen SiF_4 und SnF_4 nicht nur mit den Fluoriden der Alkalien, sondern auch mit denen der meisten übrigen Metalle Verbindungen ein. Sie werden dargestellt durch Lösen zinnsaurer Salze in Flufssäure; durch Auflösen von Zinnoxyd in Flufssäure und Zusatz von Metalloxyd konnten sie nicht erhalten werden. Ähnliche Doppelsalze, die aber mit dieser Arbeit in keinem näheren Zusammenhange stehen, bilden TiF_4 und ZrF_4; sie wurden ebenfall von MARIGNAC beschrieben. Auch die Oxyfluoridverbindungen von Uran, Molybdän, Niob, Vanadin, Titan, Mangan etc. mit Alkalifluoriden, welche allein eine grofse Klasse sehr interessanter Salze darstellen, seien der Vollständigkeit wegen hier nur erwähnt. Doppelsalze des Arsenpentafluorids[3]: $AsF_5.2KF + H_2O$ entsteht durch Auflösen von arsensaurem Kali in viel Flufssäure und Zusatz von Fluorkalium im Überschufs. Das Salz giebt durch öfteres Verdampfen und Auflösen $4KF.As_2OF_8 + 3H_2O$. Eine analoge Ammoniumverbindung soll nur schwierig zu erhalten sein (MARIGNAC). Auch SbF_5 bildet mit KF, NaF, NH_4F Doppelsalze, welche sehr schwierig krystallisieren. So erhielt MARIGNAC $KF.SbF_5$ aus der durch Verdampfen koncentrierten Lösung des antimonsauren Kalis in Flufssäure; $2KF.SbF_5$ mit überschüssigem Fluorkali, $NaF.SbF_5$, $NH_4F.SbF_5$ und $2NH_4F.SbF_5 + {}^1/_2H_2O$ auf ähnliche Art.

---

[1] *Pogg. Ann.* **87**, 245.
[2] *Compt. rend.* **46**, 854 *u. Ann. min.* [5], **15**, 221.
[3] *Zeitschr. f. Chem.* (1867) 111.

Über Eisenfluorid und dessen Doppelsalze berichtet NICKLÈS.[1] Nach dieser Angabe bildet Fe_2F_6 mit KF, NaF und NH_4F schwer lösliche, leicht krystallisierbare Verbindungen. Sie entstehen durch direkte Vereinigung von Fe_2F_6 mit dem Alkalifluorid oder durch Doppelzersetzung letzterer mit einem Eisenoxydsalze. Er erhielt auf diese Weise die Salze $Fe_2F_6 + 4KF + H_2O$ und $Fe_2F_6 + 4NH_4F$. NICKLÈS giebt ferner an[2], dafs sich $Fe_2F_6 . 4NaF + H_2O$ bilde, wenn man eine koncentrierte Lösung von Eisenchlorid in eine solche von Fluornatrium giefst, wodurch ein weifser Niederschlag entsteht, der im Überschufs löslich ist. Aus dieser Lösung fällt Alkohol das Salz in gelben Flocken.

Ein Salz $Fe_2F_6 + 6NH_4F$ stellte MARIGNAC[3] dar durch Mischen der beiden Lösungen. Es bildet kleine farblose Krystalle, vielleicht reguläre Oktaeder.. In Wasser ist es wenig löslich. Derselbe[4] stellte auch Doppelsalze mit Berylliumfluorid dar. $BeF_2 + 2KF$ entsteht durch Verdunsten von Lösungen der beiden Komponenten, $BeF_2 + KF$ aus vorigem mit überschüssigem BeF_2 und Eindampfen. Ebenso erhielt er mit NaF zwei, mit NH_4F eine Verbindung $BeF_2 + 2NH_4F$.

Eine umfassendere Angabe von WAGNER über Verbindungen von Schwermetallfluoriden mit Alkalifluoriden, jedoch ohne genauere Beschreibung über Darstellung, Eigenschaften und Analyse der Salze findet sich in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1886, S. 896.

WAGNER stellte Doppelsalze von SnF_2 dar, indem er Zinnoxydulhydrat in saure Alkalifluoridlösung eintrug. Er erhielt so $SnF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$, $3SnF_2 . 2KF + H_2O$ und $3SnF_2 . 2NaF$. Durch Mischen der Lösungen von Cr_2F_6 mit Alkalifluoridlösung erhielt er $Cr_2F_6 . 6NH_4F$, Cr_2F_6 $4KF + H_2O$, $Cr_2F_6 . 4NaF + H_2O$ und $Cr_2F_6 . 4NH_4F + 2H_2O$, letzteres beim Einleiten von Ammoniak in wässrige Chromfluoridlösung, Ausschütteln mit Alkohol und Lösen der ausgeschiedenen Masse in Flufssäure. — $ZnF_2 . KF$ und $ZnF_2 . NaF$ entstanden durch Mischen der entsprechenden Lösungen, $ZnF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$ dagegen nur durch Eintragen von Zinkhydroxyd in eine Lösung von Fluorammon in Ammoniak bis zur Sättigung.

$Fe_2F_6 . 6NH_4F$, das schon von MARIGNAC dargestellte Salz, durch unvollständiges Neutralisieren einer flufssauren Lösung von FeF_2 mit

---

[1] *Journ. Pharm. Chim.* 7, 15. [2] *Journ. Pharm. Chim.* [4], **10**, 14.
[3] *Ann. Chim. Phys.* [3], **60**, 306. [4] *Ann. Chim. Phys.* [4], **30**, 45.

Ammoniak und Eindampfen. $Fe_2F_6.6KF$ und $Fe_2F_6.6NaF$ dur Mischen der Lösungen.

$FeF_2.NH_4F + 2H_2O$ und $FeF_2.2NH_4F$ beim Einleiten v Ammoniak in eine Eisenfluorürlösung. Ersteres zuerst, dann b weiterem Einleiten von Ammoniak das letztere. $FeF_2.KF + 2H$ durch Mischen von Fluorkaliumlösung mit $FeSO_4$.

Endlich erhielt er noch $CoF_2.2NH_4F + 2H_2O$ und $NiF_2.2NH$ $+ 2H_2O$ durch Mischen der entsprechenden Lösungen. So au $CoF_2.KF + H_2O$, $CoF_2.NaF + H_3O$, $NiF_2.KF + H_2O$ und $NiF_2.N$ $+ H_2O$.

Von CHRISTENSEN[1] wurden darauf nochmals die Doppelsal untersucht und besprochen, welche nach dem Typus $4RF.R^1{}_2F_6$ z sammengesetzt sind, worin $R = K$, $Na(NH_4)$, $R^1 = Mn$, Fe, Cr, oder Ptmetall ist. Die Bedingungen zu ihrer Bildung sind verschiede Derselbe Forscher[2] behandelt dann nochmals einige Doppelsalze d Mn_2F_6, Cr_2F_6, Fe_2F_6 mit KF und NaF. Sie enthalten 6 oder 4 Te Alkalifluorid im Molekül. Zum Schlufs giebt er noch ei Übersicht über andere analoge Doppelsalze wie $2AgF.Mn_2$ $+ 14H_2O$ etc. und behandelt dann die Einwirkung der Hydroxy des Al und ähnlicher Elemente auf Fluornatrium. Danach $Al_2(OH)_6$ das einzige Hydrat, welches NaF, aber auch nur in b schränktem Mafsstabe, zersetzt und zwar unter Bildung einer Lösur welche gleichzeitig Kryolith, Fluornatrium und Natriumaluminat enthä Die Hydrate von Fe, Cr u. a. zersetzen die Fluornatriumlösu absolut nicht.[3]

Aus obiger Zusammenstellung ergiebt es sich, dafs die He stellung der Ammoniumsalze durch Zersetzung von Fluorammon zw in einigen Fällen bekannt war, nämlich bei Darstellung d Salzes $ZnF_2.2NH_4F + 2H_2O$ durch WAGNER, und des Ammoniu aluminiumfluorids durch BERZELIUS, die übrigen aber stets a anderem Wege erhalten wurden.

Die von mir dargestellten und beschriebenen Ammoniumsal wurden sämtlich durch Einwirkung des Hydroxydes oder Oxydes de

[1] *Journ. pr. Chem.* **34**, 41. [2] *Journ. pr. Chem.* **35**, 21 u. **57**, 161.

[3] Nach *Journ. pr. Chem.* **40**, 52 u. 55 erhielt PETERSEN die Sal $Cr_2F_6.6NH_4F$ und $Al_2F_6.6NH_4F$ durch Lösen der betreffenden Oxyde in Flu säure, Zusetzen von Fluorammon und Abdampfen des Säureüberschusses. - Verfasser erhielt erst während des Druckes vorliegender Dissertation Kenntn von PETERSENS Arbeit.

betreffenden Base auf Fluorammonlösung gewonnen. Diese Lösung von NH_4F, welche durch Neutralisieren von wässriger Flufssäure mit Ammoniak dargestellt wurde, wurde in den meisten Fällen auf dem Wasserbade erwärmt, und das betreffende Hydroxyd oder Oxyd nach und nach eingetragen. Über die Einwirkung desselben und die näheren Angaben der Bildungsweise der Salze ist im speziellen Teile das Nähere mitgeteilt

Diese Operationen wurden in Platingefäfsen vorgenommen, während bei der Analyse der Salze sehr gut Glasgefäfse in Anwendung kommen honnten, die allerdings im Laufe der Zeit etwas angegriffen wurden.

Ich erhielt folgende Salze:

1. $Fe_2F_6 . 6NH_4F$.
2. $Cr_2F_6 . 6NH_4F$.
3. $CoF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$.
4 $NiF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$.
5. $Al_2F_6 . 6NH_4F$.
6. $BeF_2 . 2NH_4F$.
7. $CuF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$.
8. $ZnF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$.
9. CdF_2 NH_4F.
10. $SbF_3 . 2NH_4F$.
11. $BiF_3 . NH_4F$.

Die schon früher dargestellten unter diesen Salzen (1—4., 6., 8., 10.) waren zum Teil noch nicht näher beschrieben worden. Noch neu und unbekannt sind die Salze:

$CuF_2 . 2NH_4F + 2H_2O$,
$CdF_2 . NH_4F$,
$BiF_3 . NH_4F$ und
$Al_2F_6 . 6NH_4F$.

Das letztere ist insofern als ein neues auzuführen, weil Berzelius wohl die Existenz eines solchen, aber nicht die Zusammensetzung und Analyse angegeben hat.

Da vom Kupferfluorid auch noch nicht die Verbindungen mit Fluorkalium etc. dargestellt worden waren, versuchte ich, solche Salze zu gewinnen. Ich erhielt dabei:

12. $CuF_2 . KF$.
13. $CuF_2 . RbF$ und als ebenfalls hierher gehörig
14. CuF_2 $NH_4F + 2^1/_2H_2O$.

Durch Einwirkung von Ag_2O, HgO, As_2O_3. Sb_2O_5, $Mn(OH)_2$ etc. auf Fluorammonlösung konnte ich keine Doppelsalze erhalten.

Allgemeine Eigenschaften der Salze.

Die Salze sind im allgemeinen farblos, mit Ausnahme der Eisen-, Chrom-, Kobalt-, Nickel- und Kupferverbindung. Letztere ist trotz eines Gehaltes an Krystallwasser nur ganz schwach bläulich gefärbt, so dafs sie fast weifs erscheint. Die anderen gefärbten Salze zeigen die charakteristischen Farben, die ihnen zukommen.

Die meisten der Verbindungen sind krystallisiert, aber nur unter dem Mikroskop deutlich erkennbar. Am schönsten krystallisiert sind das Beryllium, Antimon, Zink- und Wismutsalz.

Nur vier enthalten Krystallwasser, nämlich die Salze des Kobalts, Nickels, Kupfers und Zinks, die übrigen, auch die gut krystallisierenden Antimon- und Wismutverbindungen erwiesen sich durch die Analyse als wasserfrei.

Was die Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, so sind in Wasser unlöslich Wismutammoniumfluorid, Kupferammoniumfluorid und Cadmiumammoniumfluorid. Schwer löslich ist das Zinksalz. Die übrigen sind mehr oder minder leicht löslich. Von Säuren werden sie alle gelöst, einige jedoch nur schwierig.

Allgemeines über die Analyse.

Die Analyse der zu besprechenden Salze erstreckte sich in allen Fällen auf die Ermittelung des Gehalts an Metall, Ammoniak und Fluor. Von einer direkten Bestimmung des Wassergehalts mufste Abstand genommen werden, da sich die Verbindungen in der Hitze durch Dissoziation des Fluorammoniums zersetzen. Der Wassergehalt konnte daher nur indirekt aus der Differenz ermittelt werden.

Das Ammoniak wurde in allen Fällen so bestimmt, dafs eine abgewogene Menge der Substanz mit Kalilauge $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang im Kolben gekocht wurde, das freigemachte Ammoniak, welches durch Wasserdampf völlig aus dem Kolben vertrieben werden mufste, wurde in titrierter Salzsäure aufgefangen. Durch Rücktitrieren der Säure mit Normalkalilauge wurde der Ammoniakgehalt ermittelt. Die Bestimmung des Fluors war mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Am zweckmäfsigsten wurde es durch Chlorcalcium aus

schwach essigsaurer Lösung gefällt, nachdem vorher das Ammoniak vertrieben worden war, da Fluorcalcium bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht unbedeutend löslich ist. In den meisten Fällen konnte hierzu die Lösung verwandt werden, aus welcher Ammoniak zur quantitativen Bestimmung durch Kalilauge vertrieben worden war. Diese Lösung brauchte dann nur von den gewöhnlich ebenfalls ausgefallenen Metallhydratniederschlägen durch Filtration getrennt und mit Essigsäure schwach angesäuert zu werden. Darauf wurde eine Lösung von Calciumchlorid hinzugesetzt, der Niederschlag von Fluorcalcium einige Stunden lang in der Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Da er sehr leicht durch das Filtrierpapier lief, erwies es sich als zweckmäfsig, vor der Fällung einen Papierbrei, hergestellt durch kräftiges Schütteln von Papierstückchen in Wasser, zur Lösung zu geben, zu fällen und dann einige Zeit zu kochen. Der Niederschlag setzte sich fest an die Cellulosefasern an und konnte bequem filtriert werden. Er wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen, getrocknet, die Cellulose möglichst verascht und im Porzellantiegel stark und anhaltend geglüht. In den meisten Fällen gelang es nicht, ein ganz weifses Glühprodukt zu erhalten; gewöhnlich war es noch etwas dunkel gefärbt, da das Filter nur schwierig völlig verkohlt werden konnte. Die Resultate waren indessen befriedigend.

Die Bestimmung des Metallgehalts erfolgte nach bekannten Methoden. Schwierigkeiten hierbei ergaben sich nur bei der Analyse des Thonerde- und Beryllsalzes, worauf im speziellen Teile näher eingegangen werden wird. Von den meisten Verbindungen wurden mindestens zwei Analysen ausgeführt. Da es jedoch in vielen Fällen unmöglich war, die drei Bestandteile der Salze aus derselben Portion zu bestimmen, wurde gewöhnlich der dritte aus der Differenz ermittelt.

Beschreibung der einzelnen Salze.

1. Eisenammoniumfluorid

$$Fe_2F_6 + 6NH_4F.$$

Frisch gefälltes Eisenhydroxyd löst sich anfangs in neutraler, heifser Fluorammoniumlösung zu einer fast farblosen Flüssigkeit. Bei weiterem allmählichen Eintragen des Hydrats und Eindampfen bildet sich bald ein gelbbrauner, krystallförmiger Niederschlag, indem das hinzugesetzte Hydroxyd sich unter momentaner Lösung umsetzt

und zu Boden senkt. Der so erzeugte Niederschlag erwies sich durch die Analyse als das Eisenammoniumfluorid. Die über dem Niederschlage stehende farblose Flüssigkeit enthielt, nachdem sie noch kurze Zeit erwärmt worden war, nur sehr wenig Eisen gelöst. Sie reagierte sauer, wie dies auch bei allen folgenden Salzen der Fall war. Diese Flüssigkeit wurde noch heifs von dem Niederschlage abgegossen, letzterer zwischen Filtrierpapier geprefst, um ihn von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Da er in Wasser nicht unbedeutend löslich ist, wurde von einem Reinigen durch Auswaschen Abstand genommen. Die Analyse ergab, dafs er trotzdem völlig rein und frei von anhaftendem Fluorammon war.

Analyse des Salzes.

Aus einer Probe der Verbindung wurde das Ammoniak auf die oben beschriebene Weise bestimmt. Ebenso das Fluor, nachdem der durch die Kalilauge erzeugte Niederschlag von Eisenhydroxyd abfiltriert und die Lösung mit Essigsäure neutralisiert worden war. Aus einer zweiten Menge, die unter Zusatz von wenig Säure gelöst wurde, wurde Eisen durch Ammoniak gefällt, aus dem Filtrat sämtliches Ammoniak durch Abdampfen und Zusatz von Na_2CO_3 entfernt, Essigsäure im geringen Überschufs hinzugefügt, und Fluor als Calciumfluorid gefällt.

Berechnung der ausgeführten Analysen.

I. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.7096 g. Zur Absorption des Ammoniaks wurden 89.6 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure verbraucht, woraus sich der Gehalt an NH_4 zu 0.1701 g = 23.97% berechnet.

Aus dem Gewichte von CaF_2 = 0.7410 g ergiebt sich der Gehalt von F = 0.3610 g = 50.87%.

Die Differenz von 0.1785 g ist Fe = 25.15%.

Aus diesen Daten ergiebt sich das Verhältnis von

$$Fe : NH_4 : F = 1 : 3 : 6 \quad (2 : 6 : 12).$$

II. Bestimmung von Fe und F.

Angew. Substanz = 0.2920 g. Gefunden Fe_2O_3 = 0.1033 g, also Fe = 0.0723 g = 24.76%.

Gefunden CaF_2 = 0.3012 g, F = 0.1467 g, daher = 50.25%.

Daraus ergiebt sich für NH_4 = 0.0730 g, = 25.00%.

Das Verhältnis ist hier: $Fe : NH_4 : F = 1 : 3.07 : 6.01$ (2 : 6 : 12).

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach = $Fe_2F_6 + 6NH_4F$.

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $Fe_2F_6 + 6NH_4F$		Gefunden. I.	II.
Fe	24.99%	—	24.76
NH_4	24.11%	23.97	---
F	50.90%	50.87	50.25
	100.00		

Das Eisenammoniumfluorid obiger Zusammensetzung bildet im trockenen Zustande ein äufserst fein krystallinisches hellbraungelbes Pulver. Die Kryställchen wurden von Marignac [1], dem ersten Darsteller dieses Salzes, welcher es durch Zusammenkrystallisieren der äquivalenten Mengen von Eisenfluorid und Fluorammonium erhielt, als reguläre Oktaeder erkannt. An dem von mir dargestellten Präparate zeigten sich auch Kombinationen von O mit $\infty O \infty$. Das Salz löst sich leicht in Säuren; in Wasser ist es ziemlich schwierig löslich, denn auch in kochendem Wasser löst es sich nur unvollständig, indem sich rostbraune Flocken, wahrscheinlich basisches Salz, abscheiden. Die wässerige Lösung greift Glas nicht oder nur wenig an.

2. Chromammoniumfluorid.

$$Cr_2F_6 + 6NH_4F.$$

Trägt man frisch gefälltes Chromhydroxyd in heifse Fluorammonflüssigkeit ein, so löst es sich anfangs fast genau wie Eisenhydroxyd; bei weiterem Eintragen des Hydrats erfolgt die Lösung langsamer, zugleich scheidet sich dann ein dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag ab, und zwar erfolgt die Abscheidung nach kurzer Zeit so vollständig, dafs die über dem Salze stehende Mutterlauge nahezu farblos erscheint. Das Salz kann, ebenso wie die Eisenverbindung, nachdem die Mutterlauge schnell abgegossen worden ist, durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet werden, ohne dafs es nötig wäre, es durch Auswaschen zu reinigen. Im lufttrockenen Zustande ist das Pulver lichtgrün.

Die Analyse des Salzes bot keine Schwierigkeiten.

Eine Probe desselben wurde in heifsem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, und das Chrom durch Ammoniak gefällt. Aus dem Filtrat wurde unter den schon beim Eisensalz angeführten Vorsichtsmafsregeln Fluor als Fluorcalcium abgeschieden.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, 306.

Ammoniak wurde aus einer zweiten Portion auf die beschriebene Weise bestimmt.

Berechnung der Analysen.

I. Bestimmung von Cr und F.

Angew. Substanz = 0.2550 g. Gefunden Cr_2O_3 = 0.0884 g, also Cr = 0.0606 g = 23.77%.

Gefunden CaF_2 = 0.2713 g, also F = 0.1322 g = 51 84%.

Die Differenz von 0.0622 g berechnet sich für NH_4 zu 24.39%.

Das Verhältnis der Bestandteile ergiebt sich hieraus als Cr : NH_4 : F = 2 : 6, 12.

II. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.3006 g. Es wurden zur Ammoniakbestimmung 38.7 ccm 1/10 Normalschwefelsäure verbraucht. Dem entsprechen 0.0738 g NH_4 = 24.55%.

Gefunden CaF_2 = 0.3185 g : F = 0.1552 g = 51.63%.

Die Differenz ist Cr = 0.0716 g = 23.82%.

Auch hiernach verhält sich Cr : NH_4 : F = 2 : 6 : 12.

Dem Salz kommt also die Formel zu: $Cr_2F_6 + 6NH_4F$.

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $Cr_2F_6 + 6NH_4F$.		Gefunden. I.	II.
Cr.	23.78%	23.77	—
NH_4	24.50%	—	24.55
F	51.72%	51.84	51.63
	100.00		

Das Chromammoniumfluorid ist ein fein krystallinisches, lichtgrünes Pulver. Die einzelnen Kryställchen stellen unter dem Mikroskop zierliche, scharf ausgebildete Oktaeder regulärer Form dar. Es ist also dem auf gleiche Weise hergestellten Eisensalze gleicher Zusammensetzung isomorph. In heifsem Wasser löst sich das Salz ohne Schwierigkeiten. Wird es dagegen mit sehr wenig Wasser gekocht, so geht es nur teilweise in Lösung, und es scheiden sich braungelbe Flocken ab, welche Chromoxyfluorid sind. Auf Zusatz von wenig Säure lösen sie sich leicht. Die Angabe von Berzelius[1], welcher nur von der Existenz eines „Chromammoniumfluorürs" spricht, dafs das Salz ein sehr schwer lösliches Pulver

[1] *Lehrbuch* 3, 1071.

bilde; ist demnach nicht ganz zutreffend. Die wässerige Lösung des Salzes greift Glas kaum an.

3. Aluminiumammoniumfluorid.

$$Al_2F_6 + 6NH_4F.$$

Von BERZELIUS [1] ist über ein „Aluminiumammoniumfluorür" angegeben, dafs es durch Digestion von Thonerdehydrat mit Fluorammonium erhalten werde. Es werde Ammoniak entwickelt, und man erhielte eine halbdurchscheinende Masse, welche nach dem Trocknen weifs, pulverförmig wird. Sie ist im Überschufs von keinem ihrer Bestandteile auflöslich, ist aber in nicht unbedeutendem Grade in Wasser löslich, so dafs sie nach langem Waschen aufgelöst wird. Die wässerige Lösung dieses Salzes wird durch Ammoniak gefällt Wird das trockene Salz in einem Destillationsgefäfse von Platin erhitzt, so geht zuerst etwas freies Ammoniak über, dann kommt saures Fluorammonium, und in der Retorte bleibt endlich basisches Fluoraluminium zurück, welches sich nicht weiter verändert. Soweit BERZELIUS. Eine Angabe über Zusammensetzung und Analyse des Salzes ist nicht gegeben. Auch ist dasselbe von keinem späteren Chemiker untersucht worden. Ich unternahm daher die Darstellung noch einmal, um eine Analyse und, wenn möglich, einige nähere Angaben über das Salz liefern zu können: Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd wurde in kleinen Portionen in heifse, ziemlich koncentrierte Fluorammonlösung eingetragen. Es trat zuerst eine momentane Lösung des Hydrats ein, bald aber bildete sich ein gallertartiger Niederschlag von Konsistenz und Aussehen des Thonerdehydroxyds. Bei weiterem Eindampfen setzte er sich rasch zu Boden. Nach BERZELIUS, Angabe blieb keine Thonerde in der Flüssigkeit gelöst, so dafs sich der Niederschlag fast quantitativ abschied. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, und der Niederschlag, welcher das Doppelsalz darstellte, durch Auspressen getrocknet. Da er in Wasser nicht unbedeutend löslich war, wurde er nur kurze Zeit mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Die Analyse des Salzes bot einige Schwierigkeiten. Denn, entgegen den Angaben BERZELIUS, konnte erstens die Thonerde nicht durch Ammoniak gefällt werden, da letzteres, auch bei längerem Kochen kaum Spuren eines Niederschlages hervorbrachte. Bei Zusatz von Chlorammonium bildete sich etwas Thonerdehydrat, welches aber durch Kochen wieder gelöst wurde. Dies eigentümliche Verhalten

[1] *Lehrbuch* 3, 462.

des Salzes ist vielleicht darauf zurückzuführen, dafs das durch Ammoniak zu fällende Aluminiumhydroxyd sich sofort im gleichzeitig entstandenen Fluorammon unter stetiger Rückbildung des Doppelsalzes wieder löst. Der Vorgang läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

a) $Al_2F_6 . \underbrace{6NH_4F} + 6NH_3 + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 6NH_4F + \underbrace{6NH_4F}.$

b) $Al_2(OH)_6 + 12NH_4F = Al_2F_6 . 6NH_4F + 6NH_3 + 6H_2O.$

Es verdient hervorgehoben zu werden, dafs ein ähnliches Verhalten auch das Berylliumsalz zeigt, nicht aber die schon besprochenen Verbindungen des Eisens und Chroms.

Aluminium wurde deshalb aus einer Portion des Salzes folgendermafsen bestimmt: Die Substanz wurde mit konzentrierter Schwefelsäure eingedampft, um Ammoniak und Fluor zu entfernen. Das entstandene Aluminiumsulfat wurde in Wasser gelöst und konnte so ohne Schwierigkeit durch Fällen mit Ammoniak auf den Thonerdegehalt geprüft werden.

In einer zweiten Portion des Salzes wurde Aluminium und Fluor bestimmt. Die Substanz wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Es fiel Thonerdehydroxyd quantitativ aus. Das Filtrat wurde zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs und des noch vorhandenen Ammoniaks auf dem Wasserbade verdampft. Darauf konnte aus der schwach essigsauren Lösung Fluor durch Chlorcalcium abgeschieden werden.

Eine dritte Probe wurde wiederum in Wasser gelöst, und darin Ammoniak nach bekannter Methode bestimmt. Auf eine gleichzeitige Bestimmung von Fluor mufste hier verzichtet werden, da es nicht gelang, die in Lösung befindliche Thonerde quantitativ abzuscheiden, und durch Hinzufügen von Essigsäure vor der Fluorfällung stets etwas basisches Thonerdeacetat mitfiel.

Durch Zusammenstellung der Analysen ergab sich die Formel, ferner auch, dafs das Salz keinen Wassergehalt hatte.

Berechnung der Analysen.

I. Bestimmung von Al.

Angew. Substanz = 0.4310 g.
Gefunden Al_2O_3 = 0.1125 g : Al = 0.0599 g = 13.90%.

II. Bestimmung von Al und F.

Angew. Substanz = 0.1952 g.
Gefunden Al_2O_3 = 0.0510 g: Al = 0.0272 g = 13.93%.

Gefunden $CaF_2 = 0.2350$ g : $F = 0.1145$ g $= 58.66\%$.
Der Rest ist $NH_4 = 0.0535$ g $= 27.41\%$.

Es verhält sich also: $Al : F : NH_4 = 1 : 6 : 3$ (2 : 12 : 6).

III. Bestimmung von NH_4.

Angew. Substanz $= 0.2640$ g. Es wurden verbraucht 39 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, woraus sich ergiebt $NH_4 = 0.0727$ g $= 27.54\%$.

Aus diesen Daten ergiebt sich als Zusammensetzung des Salzes:

$$Al_2F_6 + 6NH_4F.$$

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $Al_2F_6 + 6NH_4F$		Gefunden. I.	II.	III.
Al	13.97 %	13.90	13.93	—
NH_4	27.65 %	—	—	27.54
F	58.38 %	—	58.66	—
	100.00			

Das so dargestellte Thonerdeammoniumfluorid ist unter dem Mikroskop betrachtet ein sehr fein krystallinisches Pulver. Die einzelnen Kryställchen sind ebenfalls scharf ausgebildete Oktaeder des regulären Systems. Die drei analog zusammengesetzten Doppelfluoride des Eisens, Chroms und Aluminiums sind also isomorph.

Das Salz ist weiſs; im Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Diese wässerige Lösung greift Glas nicht oder nur unbedeutend an.

4. Berylliumammoniumfluorid.

$$BeF_2 + 2NH_4F.$$

Ein Salz dieser Zusammensetzung erhielt Marignac[1] durch Koncentration einer Lösung der beiden Fluoride als prismatische, dem Kalisalz isomorphe Krystalle. Auf andere Art wurde es von mir folgendermaſsen dargestellt: Berylliumhydroxyd löste sich in erwärmter Fluorammonflüssigkeit leicht und vollständig auf. Beim Eindampfen und Erkaltenlassen der ziemlich gesättigten klaren Lösung scheiden sich sehr rasch kleine farblose Nadeln und Prismen des Doppelsalzes ab. Sie können mit etwas verdünntem Alkohol ausgewaschen und leicht zwischen Flieſspapier getrocknet werden.

Das Salz verhält sich gegen Ammoniak ähnlich wie die Aluminiumverbindung. Seine wässerige Lösung wird nämlich durch Ammoniak

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4], **30**, 45.

anfangs gefällt, bei anhaltendem Kochen des Hydrates in der Flüssigkeit löst es sich jedoch völlig wieder auf, indem sich wahrscheinlich unter Austreibung von Ammoniak das leicht lösliche Doppelsalz bildet:

a) $BeF_2 . 2NH_4F + 2NH_3 + 2H_2O = Be(OH)_2 + 4NH_4F$.

b) $Be(OH)_2 + 4NH_4F = BeF_2 . 2NH_4F + 2NH_3 + 2H_2O$.

Die Löslichkeit des gefällten Beryllerdehydrates im Fluorammon ist hier allerdings nicht so auffallend, wie es beim Aluminiumsalze der Fall war. Nur durch längeres Kochen konnte alles Hydroxyd wieder in Lösung gebracht werden. Jedenfalls aber kann eine quantitative Bestimmung des Beryllgehaltes dieses Doppelsalzes mit Ammoniak nicht erzielt werden, umsomehr als unter gewöhnlichen Verhältnissen das überschüssig hinzugesetzte Ammoniak durch Kochen der Flüssigkeit entfernt werden mufs, da Berylliumhydroxyd im Überschufs dieses Fällungsmittels löslich ist.

Die Analyse der Verbindung war demnach der des Thonerdesalzes analog auszuführen. Um Beryllium zu bestimmen, mufste die Substanz mit Schwefelsäure eingedampft, das Sulfat in Wasser gelöst und aus der Lösung Beryllerde durch Ammoniak gefällt werden.

Zur Bestimmung von Ammoniak und Fluor wurde eine zweite Portion nach der allgemeinen Methode analysiert. Durch Zusammenstellung der Resultate ergab sich die Formel, ebenso, dafs das Salz ohne Wasser krystallisiere.

Berechnung der Analysen.

I. Bestimmung von Be.

Angew. Substanz = 0.3576 g.
Gefunden BeO = 0 0766 g : Be(9.1) = 0.0278 g = 7.77 %.

II. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.2730 g.
Zur Ammoniakbestimmung waren erforderlich 42.6 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, also NH_4 = 0.0814 g = 29.82 %.
Gefunden CaF_2 = 0.3512 g : F = 0.1710 g = 62.64 %. Also Be = 0.0206 g = 7.55 %.

Daraus ergiebt sich das Verhältnis der Bestandteile:

$$Be : NH_4 : F = 1 : 2 : 4.$$

Die Zusammensetzung ist also

$$= BeF_2 + 2NH_4F.$$

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $BeF_2 + 2NH_4F$		Gefunden I.	Gefunden II.
Be	7.51 %	7.77	—
NH_4	29.73 %	—	29.82
F	62.76 %	—	62.64
	100.00		

Das Berylliumammoniumfluorid stellt im getrockneten Zustande ein farbloses, deutlich krystallisiertes Salz dar. Mit der Lupe kann man schon erkennen, dafs die Krystalle besonders prismatisch ausgebildet sind. Die einzelnen Formen sind schon von Marignac geschrieben worden; derselbe erkannte Isomorphie mit dem Kaliumsalze, beschränkte sich deshalb bei der Analyse auf die Bestimmung der Beryllerde (7.53 %).

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung greift Glas kaum an.

5. Kobaltammoniumfluorür.

$$CoF_2 + 2NH_4F + 2H_2O.$$

Frisch gefälltes rotes Kobalthydroxydul, welches vor der Verwendung von der braunen Oxydschicht, die sich beim Auswaschen gebildet hatte, befreit worden war, wurde in heifse neutrale Fluorammoniumlösung eingetragen. Anfangs erfolgte die Lösung des Hydroxyds nur träge, aber unter gleichzeitiger Bildung des rosenroten Doppelsalzes, welches sich sofort zu Boden setzte. Bei weiterem Eintragen und längerem Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich das Hydrat schneller und in sehr bedeutender Menge, so dafs sich nach kurzer Zeit eine beträchtliche Menge des schön gefärbten krystallinischen Salzes abgeschieden hatte. Da es leichter löslich als die schon beschriebenen Eisen- und Chromverbindungen war, blieb auch die darüberstehende Flüssigkeit noch tief rot gefärbt. Das Salz konnte, nachdem es von der Mutterlauge getrennt worden war, leicht durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet werden.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes wurde so geführt, dafs ein Teil auf Ammoniak und Fluor nach bekannter Art untersucht wurde; in einer zweiten Substanzmenge wurde Kobalt allein bestimmt.

Letzteres wurde auf elektrolytischem Wege abgeschieden: Nachdem die abgewogene Menge in einer kleinen Platinschale mit Schwefelsäure eingedampft worden war, um Ammoniak und Fluor zu

vertreiben, weil durch diese Bestandteile eine völlige Fällung verhindert wird, wurde das Kobaltsulfat in heifsem Wasser gelöst und der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Nach 24 Stunden hatte sich das Kobalt an der Wandung des Gefäfses als dünner Überzug abgeschieden.

Durch Differenzbestimmung wurde das Gehalt an Wasser festgestellt.

Berechnung der Analysen.

I. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.4720 g.

Es wurden verbraucht 43 ccm 1/10 Normalschwefelsäure, welcher entsprechen 0.0822 g NH_4 = 17.42 %.

Gefunden CaF_2 = 0.3557 g : F = 0.1733 g = 36.72 %.

Daraus berechnet sich Co = 0.1336 g = 28.30 %.

Der Rest ist H_2O = 0.0829 g = 17.56 %.

II. Bestimmung von Co.

Angew. Substanz = 0.3002 g.

Gefunden Co = 0.0859 g = 28.61 %.

Diese Resultate ergeben als Zusammensetzung des Salzes:

$$= CoF_2 + 2NH_4F + 2H_2O.$$

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $CoF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$		Gefunden. I.	II.
Co	28.36 %	—	28.61
NH_4	17.42 %	17.42	—
F	36.80 %	36.72	—
H_2O	17.42 %	17.56	—
	100.00		

Das Kobaltammoniumfluorür ist ein rosenrotes, aufserordentlich fein krystallinisches Pulver. Die einzelnen mikroskopisch untersuchten Kryställchen stellen vierseitige Täfelchen mit zugeschärften Kanten dar. Da dieselben zwischen gekreuzten Nikols in jeder Stellung dunkel bleiben, während andere, die nicht parallel OP aufliegen, polarisieren, sind sie dem tetragonalen Systeme zuzuweisen. Kombinationen: OP und P.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Diese Lösung greift Glas nicht merklich an.

6. Nickelammoniumfluorür.

$$NiF_2 + 2NH_4F + 2H_2O.$$

Ähnlich wie bei Kobalt löst sich Nickelhydroxyd in heifser neutraler Fluorammonflüssigkeit auf. Die Lösung erfolgte hier anfangs leichter als bei der Darstellung des Kobaltsalzes, verringerte sich aber bei weiterem Eintragen des Hydroxyds, so dafs schliefslich die Ausbeute des entstandenen Doppelsalzes eine viel weniger gute war, als beim Kobalt. Das Salz schied sich auch hier beim langsamen Eindampfen ab und zwar als schön gelber krystallinischer Niederschlag. Die Flüssigkeit blieb grün gefärbt, das Salz schied sich also ebenfalls nicht vollständig ab, da es leicht löslich ist. Es wurde auf dieselbe Weise wie das vorige isoliert und getrocknet.

Der Gang der Analyse war analog dem des Kobaltsalzes, d. h. in einer Probe wurde Ammoniak und Fluor bestimmt, in einer zweiten nur Nickel, nachdem Fluorammon durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt worden war.

Berechnung der Analysen.

I. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.2322 g.

Zur Ammoniakabsorption wurden verbraucht 17 ccm 1/10 Normalsäure, dem entsprechen NH_4 = 0.0407 g = 17.53%.

Gefunden CaF_2 = 0.1761 g : F = 0.0858 g = 36.95%.

Daraus ergiebt sich

Ni = 0.0664 g = 28.59% und H_2O = 0.0393 g = 16.93%.

II. Bestimmung von Ni.

Angew. Substanz = 0.4729 g.

Gefunden Ni = 0.1338 g = 28.29%.

Aus diesen Daten ergiebt sich das Verhältnis der Bestandteile: Ni : NH_4 : F : H_2O = 1 : 2 : 4 : 2.

Die Formel ist also

$$NiF_2 + 2NH_4F + 2H_2O.$$

Zusammenstellung der Analysen.

	Berechnet für $NiF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$	Gefunden. I.	II.
Ni	28.36%	—	28.29
NH_4	17.42%	17.53	—
F	36.80%	36.95	—
H_2O	17.42%	16.93	—
	100.00		

Das Nickelammoniumfluorür ist dem Kobaltsalze in vielen Beziehungen sehr ähnlich. Es unterscheidet sich von demselben nur durch die Farbe und die noch zierlichere Ausbildung der Kryställchen. Es ist nämlich ein hellgelbes, äufserst fein krystallisiertes Pulver. Die einzelnen Kryställchen sind denen des Kobaltsalzes ganz analog. Sie zeigen dieselben Brechungsverhältnisse und dieselben Kombinationen, Die beiden Salze sind daher, wie vorauszusehen war, isomorph.

Ferner besitzt das Nickelsalz dieselbe Löslichkeit in Wasser und scheint ebenfalls Glas nicht anzugreifen.

7. Zinkammoniumfluorid.

$$ZnF_2 + 2NH_4F + 2H_2O.$$

Dieses Salz erhielt schon WAGNER[1] „durch Eintragen von Zinkhydroxyd in eine Lösung von Fluorammonium in Ammoniak bis zur Sättigung". WAGNER wurde zu dieser Darstellungsmethode wohl durch das bekannte Verhalten von Zinkhydroxyd zu Salmiaklösung geführt, da sich ersteres äufserst leicht in Salmiak unter Bildung eines Doppelchlorids der beiden Basen auflöst, welches sich beim Einengen abscheidet.

Da WAGNER nur die Formel der Verbindung, aber nicht die genauere Darstellungsmethode und die Eigenschaften mitgeteilt hat, so wiederholte ich den Versuch und habe darüber folgende Einzelheiten anzuführen. Das frisch gefällte Zinkhydroxyd löst sich anfangs in konzentrierter Fluorammonflüssigkeit ziemlich leicht, ohne dafs eine Veränderung bemerkbar wäre. Wird die Lösung dann erwärmt, am besten auf einem Wasserbade, so löst sich das weiter eingetragene Hydrat schneller und leichter, und es scheidet sich nach einiger Zeit am Boden des Gefäfses ein schwerer, schön krystallinischer Niederschlag von weifser Farbe ab, und zwar erfolgt die Bildung desselben so vollständig, dafs die darüber stehende klare Lösung, welche stark sauer reagiert, keine Reaktion auf Zink mehr zeigte. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_4F = \underbrace{ZnF_2 . 2NH_4F} + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Das Salz wurde isoliert, mit 80-prozentigem Alkohol ausgewaschen und durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet.

---

[1] cfr. Einleitung S. 9.

Analyse der Verbindung.

Eine abgewogene Menge der Substanz wurde auf Zink und Fluor, eine zweite auf Ammoniak und Fluor untersucht. Aus der Differenz ergab sich im ersten Falle NH_4 und H_2O, im zweiten Zn und H_2O. Zink wurde durch Kochen mit Natriumkarbonat, bis alles Ammoniak vertrieben war, als Zinkkarbonat gefällt und als Oxyd gewogen. Aus dem mit Essigsäure schwach angesäuerten Filtrat wurde Fluor gefällt.

Ammoniak und Fluor der zweiten Probe wurden wie oben beschrieben bestimmt.

Berechnung der Analysen.

I. Bestimmung von Zn und F.

Angew. Substanz = 0.4165 g.
Gefunden ZnO = 0.1600 g : Zn = 0.1284 g = 30.83%.
Gefunden CaF_2 = 0.3034 g : F = 0.1478 g = 35.48%.
Folglich NH_4 = 0.0712 g = 17.09% und H_2O = 0.0692 g = 16.61%.

Hieraus berechnet sich das Verhältnis von

$$Zn : NH_4 : F : H_2O = 1 : 2 : 4 : 2.$$

II. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.2340 g.
Aus 14.3 ccm 1/10 Normalsäure ergiebt sich für
NH_4 = 0.0394 g = 16.84%.
Gefunden CaF_2 = 0.1708 g : F = 0.0832 g = 35.55%.
Der Rest berechnet sich für
Zn = 0.0708 g = 30.26% und H_2O = 0.0406 g = 17.35%.

$$NH_4 : F : Zn : H_2O = 2 : 4 : 1 : 2.$$

Das Salz hat also die Formel:

$$ZnF_2 + 2NH_4F + 2H_2O.$$

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $ZnF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$		Gefunden. I.	Gefunden. II.
Zn	30.52%	30.83	—
NH_4	16.90%	—	16.84
F	35.68%	35.48	35.55
H_2O	16.90%	16.61	17.35
	100.00		

Das Zinkammoniumfluorid ist ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz. Dagegen löst es sich leicht in verdünnten Säuren. Im lufttrockenen Zustande stellt es ein farbloses, stark glänzendes Krystallpulver dar. Unter dem Mikroskope erkennt man leicht, dafs es dem beschriebenen Kobalt- und Nickelsalze von gleichartiger Zusammensetzung isomorph ist. Die einzelnen Krystalle, welche gröfser und deutlicher erkennbar sind, als bei den ersteren, sind ebenfalls tetragonal, da sie parallel OP nicht polarisieren, wohl aber, wenn sie rechtwinklig dazu aufliegen. Kombinationen von OP und P sind deutlich erkennbar.

Wird das Salz in einem Reagensglase mit Wasser gekocht, welches nur wenig davon auflöst, so wird das Glas nicht unbedeutend angegriffen.

8. Kadmiumammoniumfluorid.

$$CdF_2 + NH_4F.$$

Die Darstellung dieses Salzes nach der von mir befolgten Methode gelang weniger leicht, als bei der Zinkverbindung und den übrigen.

Kadmiumhydroxyd löst sich zuerst in erwärmter, konzentrierter Fluorammoniumflüssigkeit in einiger Menge, aber bei weitem nicht in dem Mafse, wie es beim Zink der Fall war. Denn bei weiterem, allmählichem Eintragen mufste zur völligen Auflösung des Hydrats die Flüssigkeit lange und stark auf einem Sandbade gekocht werden, wobei eine kontinuierliche, ziemlich lebhafte Entwickelung von Ammoniak beobachtet werden konnte, welches in Blasen aufstieg. Nach einstündigem Kochen des Gemisches wurde das noch nicht in Lösung gegangene $Cd(OH)_2$ abfiltriert, und die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Allmählich setzte sich ein weifser, fein krystallinischer Niederschlag auf dem Boden des Gefäfses ab. Hierbei mag hervorgehoben werden, dafs die Bildung dieses Niederschlags nicht, wie beim Zink und den meisten anderen Metallen, bald nach dem Eintragen des Hydrats in die Fluorammonlösung erfolgte, sondern erst, nachdem die Flüssigkeit lange Zeit gekocht, d. h. sehr eingeengt worden war. Die Ausbeute war aufserdem eine verhältnismäfsig schlechte, da die konzentrierte Mutterlauge noch sehr viel Kadmium gelöst enthielt.

Das Salz wurde von der Flüssigkeit durch Abgiefsen und Trocknen zwischen Fliefspapier befreit.

Analyse.

Wie beim Zinksalz wurde in einem Teile der Substanz Kadmium und Fluor, in einem zweiten Ammoniak und Fluor bestimmt.

Das Kadmium wurde als Schwefelkadmium gefällt, schnell filtriert und auf einem gewogenen Filter getrocknet. Aus dem Filtrat wurde der Schwefelwasserstoff durch Verdampfen entfernt, ebenso das Ammoniak durch Zusatz von etwas Kalilauge, und Kadmiumfluorid aus schwach essigsaurer Lösung gefällt.

Ammoniak und Fluor wurden in einer zweiten Portion bestimmt.

Berechnung der Analysen.

I. Bestimmung von Cd und F.

Angew. Substanz = 0.3173 g.
Gefunden CdS = 0.2458 g : Cd = 0.1911 g = 60.23%.
Gefunden CaF_2 = 0.1979 g : F = 0.0959 g = 30.22%.
Der Rest ist NH_4 = 0.0303 g = 9.55%.

Das Verhältnis der Bestandteile ist:

$$Cd : F : NH_4 = 1 : 3 : 1.$$

II. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.7666 g.
Es wurden verbraucht 37.8 ccm 1/10 Normalschwefelsäure, also NH_4 = 0.0717 g = 9.35%.
Gefunden CaF_2 = 0.4762 g : F = 0.2320 g = 30.26%, also Cd = 0.4629 g = 60.39%.

$$NH_4 : F : Cd = 1 : 3 : 1.$$

Das Salz hat daher die Zusammensetzung

$$CdF_2 + NH_4F.$$

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $CdF_2 + NH_3F$		Gefunden. I.	II
Cd	59.81%	60.23	—
NH_4	9.64%	—	9.35
F	30.55%	30.22	30.26
	100.00		

Es ist hervorzuheben, dafs das Kadmiumsalz in seiner Zusammensetzung von den anderen auf gleiche Weise dargestellten Doppelfluoriden, besonders auch vom Zinksalz, verschieden ist.

Interessant ist es, dafs ein ähnliches Doppelchlorid des Kadmiums existiert:

$$2CdCl_2 . 2NH_4Cl = H_2O$$[1],

während ein Salz $CdCl_2 . 2NH_4Cl$ nicht bekannt ist, und sich bei den Versuchen, es darzustellen, stets das erstere bildete.

Ein dem Chloridsalze entsprechender Wassergehalt konnte bei dem Kadmiumammoniumfluorid nicht gefunden werden.

Das Salz stellt in lufttrocknem Zustande ein sehr hartes, krystallinisches Pulver von weifser Farbe dar. Eine krystallographische Untersuchung konnte leider nicht vorgenommen werden, da es sich durch längeres Liegen etwas zersetzt hatte. Das Salz ist in Wasser fast unlöslich und löst sich in den Mineralsäuren auch erst beim Kochen.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit zeigt es auf Glas keine bedeutende Einwirkung.

9. Kupferammoniumfluorid.

$$CuF_2 + 2NH_4F + 2H_2O.$$

Die Darstellung eines Kupferammoniumfluorids war von mi schon vorher auf anderem Wege versucht worden, indem ich äqui valente Mengen von Kupferkarbonat und Ammoniumkarbonat in Fluſs säure löste, oder in saure Fluorammoniumlösung Kupferkarbona eintrug. Auf keine Weise konnte so ein Salz rein gewonnen werde da die Analyse der pulverförmigen Niederschläge, die so erhalte wurden, nur eine annähernd übereinstimmende Zusammensetzu ergaben, obwohl sich später aus der Analogie mit den nach dieser A dargestellten Kalium- und Rubidiumverbindungen herausstellte, da die Niederschläge ein unreines Salz der Zusammensetzung $CuF_2 . NH$ sein mufsten. Dasselbe ist im Nachtrag hierzu näher beschriebe Wurde ein grofser Überschufs von Flufssäure angewandt, die äqui lenten Mengen der Karbonate eingetragen und die blaue Lösu verdampft, so bildete sich nach einiger Zeit ein Krystallbrei, d sich als ein Salz erwies, dessen Zusammensetzung der Form $CuF_2 + 2NH_4F + 2aq.$ ziemlich nahe kam, doch war das Produk niemals ganz rein.

Ein besseres Resultat wurde erzielt, wenn Kupferhydroxyd mit Fluorammonlösung behandelt wurde. In der ziemlich konzentrierten Lösung, welche auf dem Wasserbade erwärmt wurde, löste sich frisch

[1] v. Hauer erhielt dieses Salz beim Kochen von Salmiaklösung mit Kadmiumoxyd und kohlensaurem Kadmium. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich krystallinisch aus.

gefälltes Kupferhydroxyd leicht und in ziemlicher Menge mit blauer Farbe auf. Das Hydroxyd wurde so lange eingetragen, als es sich noch ohne Schwierigkeit löste, darauf wurde die klare konzentrierte Flüssigkeit eine halbe Stunde lang langsam eingedampft und dann der Abkühlung überlassen. Nach einigen Stunden hatte sich auf dem Boden der Schale eine durchsichtige, hellblaue Krystallmasse abgesetzt, welche das Doppelsalz darstellte. Die nur noch schwach bläulich gefärbte Mutterlauge wurde abgegossen, der Krystallbrei auf einem Filter mit wenig verdünntem Alkohol ausgewaschen, da Wasser zersetzend wirkt, und durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet. Das Auswaschen mit Alkohol stellte sich übrigens als überflüssig heraus, da eine unausgewaschene Probe die gleiche Zusammensetzung ergab.

Analyse.

Es wurden vier Analysen unternommen, zwei des ausgewaschenen, zwei des nur getrockneten Salzes. Das Kupfer wurde jedesmal in einem Teile der Substanz aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch gefällt. Aus der Mutterlösung wurde das Ammoniak völlig vertrieben, und aus der schwach essigsauren Lösung Fluor als Fluorcalcium abgeschieden. Aus einer zweiten Probe wurde Ammoniak und nochmals Fluor wie in den übrigen Salzen bestimmt.

Berechnung der Analysen.

a. Ausgewaschen.

I. Bestimmung von Cu und F.

Angew. Substanz = 0.3730 g.
Gefunden Cu = 0.1121 g = 30.06 %.
Gefunden CaF_2 = 0.2749 g : F = 0.1339 g = 35.89 %.
Daher NH_4 = 0,0635 g = 17.03 % und H_2O = 0.0635 g = 17.03 %.

$$Cu : F : NH_4 : H_2O = 1 : 4 : 2 : 2.$$

II. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.3300 g.
Verbraucht wurden 30.3 ccm 1/10 Normalsäure, also NH_4 = 0.0563 g = 17.06 %.
Gefunden CaF_2 = 0.2432 g : F = 0.1185 g = 35.91 %.
Folglich Cu = 0.0989 g = 29.97 %
und H_2O = 0.0563 g = 17.06 %.

$$NH_4 : F : Cu : H_2O = 2 : 4 : 1 : 2.$$

10*

b. Unausgewaschen.

I. Bestimmung von Cu und F.

Angew. Substanz = 0.3247 g.
Gefunden Cu = 0.0972 g = 29.93 %.
Gefunden CaF_2 = 0.2385 g : F — 0.1162 g = 35.79 %.
Der Rest ist NH_4 = 0.0557 g = 17.14 %.
und H_2O = 0.0557 g = 17.14 %.

$$Cu : F : NH_4 : H_2O = 1 : 4 : 2 : 2.$$

II. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.3748 g,
Es wurden verbraucht 33.4 ccm 1/10 Normalsäure, also NH_4 = 0.063[illegible] 16.97 %.
Gefunden CaF_2 = 0.2769 g : F = 0.1349 g = 35.99 %.
Also Cu = 0.1127 g = 30.07 %
und H_2O = 0.0636 g = 16.97 %.

$$NH_4 : F : Cu : H_2O = 2 : 4 : 1 : 2.$$

Das Salz hat demnach die Zusammensetzung

$$CuF_2 + 2NH_4F + 2H_2O.$$

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für		Gefunden.			
		a.		b.	
$CuF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$		I.	II.	I.	II.
Cu	29.95 %	30.06	—	29.93	—
NH_4	17.04 %	—	17.06	—	16.97
F	35,97 %	35.89	35.91	35.79	35.99
H_2O	17.04 %	17.03	17.06	17.14	16.97
	100.00				

Das lufttrockene Salz war kurz nach der Darstellung ein krystallinisches Pulver von schwach bläulicher Farbe, während die entsprechende Chlorverbindung $CuCl_2 . 2NH_4Cl + 2H_2O$ schön blaugefärbt ist. Die Kryställchen wurden durch längeres Liegen matt und erwiesen sich bei späterer mikroskopischer Untersuchung als amorph. Das Salz läfst sich demnach nur schwer aufbewahren, da es sich mit der Zeit zersetzt, vielleicht unter Bildung von Oxyfluorid.

Es ist in Wasser fast unlöslich, jedoch erleidet es eine Zersetzung, indem sich ein weifses, schweres Pulver, wahrscheinlich Kupferoxyfluorid, bildet, Fluorammon scheint dabei in Lösung zu gehen. Glas wird nicht merklich angegriffen.

10. Antimonammoniumfluorür.

$SbF_3 + 2NH_4F$.

Vom Antimonfluorür sind aufser dem hier zu besprechenden Salze krystallisierende Doppelverbindungen mit den übrigen Alkalifluoriden, sogar mit Lithiumfluorid bekannt. Das Salz $SbF_3 + 2NH_4F$ entsteht nach FLÜCKIGER[1] durch Lösen von antimoniger Säure in überschüssiger Flufssäure und Zusatz von drei Äquivalenten Ammoniumkarbonat. Statt des erwarteten Salzes $SbF_3 + 3NH_4F$ schofs $SbF_3 + 2NH_4F$ in grofsen rhombischen Tafeln und Primen an.

Ich versuchte es, ein solches Doppelsalz von SbF_3 mit NH_4F auf anderem Wege darzustellen. Ich konnte ebenfalls nur das letzte Salz erhalten.

Aus Brechweinstein wurde durch Fällen mit Ammoniak reine antimonige Säure dargestellt. Letztere wurde mit Fluorammonlösung gekocht. Anfangs schien sich das pulvrige Oxyd überhaupt nicht zu lösen, nachdem jedoch die Flüssigkeit mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt worden war, entstand eine klare, sehr konzentrierte Lösung. Das Gefäfs mit der heifsen Lösung wurde vom Wasserbade entfernt, und nach wenigen Minuten bildeten sich vom Boden aus farblose, stark glänzende Krystallblättchen des Doppelsalzes. Die Blättchen wurden von der Mutterlauge, die noch viel Antimon gelöst enthielt, durch Filtration getrennt und ohne Auswaschen, da sie sehr leicht löslich waren, durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet.

Die Analyse war einfach.

Der Gehalt an antimoniger Säure wurde aus einer Probe des Salzes durch Titration mit Jodlösung bestimmt. Die Probe wurde zu diesem Zwecke in Wasser gelöst und mit Seignettesalz, um Weinsäure in Lösung zu bekommen, und saurem Natriumkarbonat versetzt. Darauf wurde mit Jodlösung titriert, bis die mit Stärke als Indikator versetzte Lösung bleibende Blaufärbung zeigte, also alle antimonige Säure durch das Jod zu Antimonsäure oxydiert worden war. Aus der Menge des verbrauchten Jods wurde der Gehalt an Sb_2O_3 berechnet.

Aus einer zweiten Probe konnten Ammoniak und Fluor auf bekannte Weise leicht bestimmt werden. Ein Wassergehalt wurde nicht gefunden.

---

[1] *Pogg. Ann.* 87, 245.

Berechnung der Analysen.

I. Bestimmung von Sb.

Angew. Substanz = 0.1426 g.

Es wurden verbraucht 18.9 ccm einer titrierten Jodlösung, wodurch 0.1455 g J zur Oxydation der Sb_2O_3 verbraucht wurden. Hieraus berechnet sich Sb = 0.0687 g = 48.38 %.

II. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.2832 g.

Zur Neutralisation des Ammoniaks wurden 21.4 ccm 1/10 Normalschwefelsäure verbraucht, der Gehalt an NH_4 : 0.0408 g = 14.41%.

Gefunden CaF_2 = 0.2143 g : F = 0.1044 g = 36.87%.

Also Sb = 0.1380 g = 48.73%.

Das Verhältnis der Bestandteile ist demnach:

$$NH_4 : F : Sb = 2 : 5 : 1.$$

Die Formel des Salzes ist

$$SbF_3 + 2NH_4F.$$

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $SbF_3 + 2NH_4F$		Gefunden. I.	II.
Sb	48.69%	48.38	—
NH_4	14.66%	—	14.41
F	36.65%	—	36.87
	100.00		

In Betreff der krystallographischen Verhältnisse dieses Salzes, welche von FLÜCKIGER schon beschrieben worden sind, kann ich noch hinzufügen, dafs man im polarisierten Lichte auf ∞P∞ ein zartes Streifensystem wahrnimmt, welches auf polysynthetische Zwillingsbildung hindeutet.

Die von mir erhaltenen Krystalle waren meist mikroskopisch klein, selten noch mit der Lupe deutlich erkennbar. Von einer Messung der Winkel und Flächen mufste daher abgesehen werden.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Dafs es in Lösung Glas stark angreife, wie FLÜCKIGER angiebt, wurde bestätigt gefunden, doch konnte ich nicht konstatieren, dafs es nach längerer Zeit erhebliche Mengen Wasser anzieht, was nach FL. der Fall sein soll.

Das Antimonammoniumfluorür ist das best krystallisierende der von mir dargestellten Fluorverbindungen, trotzdem es kein Krystallisationswasser enthält.

11. Wismutammoniumfluorid.

$BiF_3 + NH_4F$.

Wismuthydroxyd $Bi(OH)_3$, dargestellt durch Fällen von Wismutnitrat mit Kalilauge in der Kälte, löste sich anfangs leicht in heifser, konzentrierter Fluorammoniumlösung. Bei Eintragen von mehr Hydroxyd erfolgte eine völlige Auflösung stets erst nach längerem Kochen der Flüssigkeit, doch scheint sich das Hydrat so lange langsam zu lösen, als noch überschüssiges Fluorammon vorhanden ist.[1] Die so erhaltene, konzentrierte Lösung des Hydroxyds in Fluorammonium wurde dann erkalten gelassen. Es schieden sich im Verlauf von 24 Stunden kleine, wasserhelle, stark glänzende Krystalle aus, die die Wandung und den Boden der Platinschale völlig überzogen. Die auf diese Weise erzeugte Ausbeute des Salzes war indessen keine sehr gute, da die Mutterlauge noch viel Wismut enthielt, bei weiterer Konzentration aber eine Zersetzung oder Erzeugung eines unreinen Produkts befürchtet werden mufste.

Die Krystallschicht wurde, nachdem die darüberstehende Mutterlauge abgegossen worden war, getrocknet. Von einem Auswaschen oder Umkrystallisieren des Salzes wurde Abstand genommen, da es sowohl durch Wasser, als auch durch verdünnten Alkohol zersetzt wird. Absoluter Alkohol durfte ebenfalls nicht angewandt werden, da das etwa noch anhaftende Fluorammon dadurch nicht gelöst worden wäre. Durch die Analyse ergab es sich, dafs das Produkt trotzdem nur wenig durch überschüssiges Fluorammon verunreinigt war.

Analyse des Salzes.

Das Wismut wurde als Oxyd bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge der Substanz im Platintiegel mit etwas Ammoniumkarbonat vorsichtig und schwach geglüht, so dafs keine Reduktion stattfinden konnte. Es verflüchtigte sich Ammoniumfluorid, und nach längerem Glühen blieb gelbes Wismutoxyd zurück, welches im Tiegel gewogen wurde. Da auf die angegebene Weise etwas zu wenig Wismut gefunden wurde, bestimmte ich es aus einer neuen Menge als Oxychlorid. Die Substanz wurde in Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst und durch Zusatz von viel Wasser BiOCl

[1] Wurde zu der klaren Lösung wieder etwas Flufssäure hinzugesetzt, so bildete sich ein weifser pulvriger Niederschlag, wahrscheinlich von Wismuthfluorid.

gefällt, welches auf einem gewogenen Filter getrocknet und tariert wurde. Diese Methode ergab ein besseres Resultat.

In einer dritten Portion, welche ebenfalls in ziemlich viel Säure gelöst werden mufste, wurde Bi durch Ammoniumkarbonat gefällt und wiederum als Oxyd gewogen. Das Filtrat wurde mit Kalilauge erwärmt, hierdurch das Ammoniak ausgetrieben, und aus der schwach essigsauren Lösung Fluorcalcium abgeschieden.

Ammoniak und nochmals Fluor wurde aus einer vierten Probe bestimmt. Vor der Fällung des Fluors wurde das durch Kochen mit Kalilauge gefällte Bi_2O_3 filtriert und durch das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet, um alles Wismut auszufällen, weil zu befürchten war, dafs bei dem nachherigen Zusatz von $CaCl_2$ BiOCl mitfiele und so die Fluorbestimmung beeinflufste.

Berechnung der Analysen.

I. Bestimmung von Bi.

Angew. Substanz = 0.3847 g.
Gefunden Bi_2O_3 = 0.2925 g : Bi = 0.2622 g = 68.16%.

II. Bestimmung von Bi.

Angew. Substanz = 0.4242 g.
Gefunden BiOCl = 0.3628 g : Bi = 0.2907 g = 68.53%.

III. Bestimmung von Bi und F.

Angew. Substanz = 0.4072 g.
Gefunden Bi_2O_3 = 0.3110 g : Bi = 0.2787 g = 68.44%.
Gefunden CaF_2 = 0.2117 g : F = 0.1031 g = 25.32%.
Der Rest ist NH_4 = 0.0254 g = 6.23%.

Es ergiebt sich hieraus das Verhältnis von

$$Bi : F : NH_4 = 1 : 4.04 : 1.05.$$

IV. Bestimmung von NH_4 und F.

Angew. Substanz = 0.1923 g.
Es wurden verbraucht 6.3 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure, also NH_4 = 0.0121 g = 6.29%.
Gefunden CaF_2 = 0.1004 g : F = 0.0489 g = 25.43%.
Also Bi = 0.1313 g = 68.28%.

Das Verhältnis der Bestandteile ist:

$$NH_4 : F : Bi = 1 : 3.85 : 0.94.$$

Die Zusammensetzung des Salzes ist daher

$$BiF_3 + NH_4F.$$

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $BiF_3 + NH_4F$		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
Bi	68.77%	68.16	68.53	68.47	—
NH_4	5.98%	—	—	—	6.29
F	25.25%	—	—	25.32	25.43
	100.00				

Das Salz $BiF_3 + NH_4F$ stellt im lufttrockenen Zustande ein stark glänzendes, weifses Pulver dar. Die mikroskopisch kleinen, prismatisch ausgebildeten Kryställchen sind meist tafelförmig nach einem Pinakoïd. Die Auslöschung erfolgt parallel der Längsrichtung der Prismen. Sie gehören daher dem rhombischen oder monoklinen Systeme an. Kombinationen: $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $\breve{P}\infty$ und mP.

Es ist in Wasser fast unlöslich. Wird es mit Wasser längere Zeit gekocht und dann filtriert, so sind im Filtrat nur Spuren von *Bi* nachweisbar. Der Grund dieser Unlöslichkeit ist, ähnlich wie bei anderen Wismutsalzen, dafs es sich bei Gegenwart von Wasser äufserst leicht unter Bildung von Wismutoxyfluorid (BiOF) zersetzt. Auch die bei der Herstellung des Präparats gewonnene Mutterlauge liefert mit Wasser einen weifsen, pulvrigen Niederschlag von Oxyfluorid. In Säuren ist das Salz löslich, aber auch nur ziemlich schwierig. Um es vollständig in Lösung zu bekommen, mufs es mit nicht zu verdünnter Säure, am besten Salpeter- oder Salzsäure, einige Zeit gekocht werden. Das Salz greift Glas nicht unbedeutend an, besonders beim Kochen mit Wasser, wobei freie Flufssäure entsteht ($BiF_3 + H_2O = BiOF + 2HF$).

Interessant und erwähnenswert ist die Thatsache, dafs beim Behandeln der Fluorammonlösung mit $Bi(OH)_3$ nicht, wie zu erwarten stand, ein Salz $BiF_3 + 3(2)NH_4F$, sondern nur das beschriebene $BiF_3 + NH_4F$ erhalten wurde, obwohl nach Muir[1] das saure Salz $BiF_3 . 3HF$ durch Auflösen von Wismutoxyd in Flufssäure und Eindampfen entstehen soll.

Versuche, Doppelsalze des Wismutflorids mit Fluorkalium zu erhalten, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt, obwohl sich in einer koncentrierten Fluorkaliumlösung nicht unbedeutende Mengen von Wismutfluorid beim Kochen auflösten, aber weder beim Eindampfen noch durch Fällen mit Alkohol konnten Salze von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden.

[1] *Chem. Soc.* **29**. 213.

Nachtrag
zum Kupfersalz (p. 138).

Bei den Versuchen, das Ammoniumkupferfluorid darzustellen, wurde ich auch dazu geführt, Untersuchungen über entsprechende Doppelfluoride des Kupferoxyds mit anderen Fluoralkalien, besonders mit Fluorkalium, anzustellen.

Die einzige Angabe über solche Salze rührt von Berzelius[1] her. Hiernach soll ein Salz $CuF_2 + 2KF$ in körnigen, leicht löslichen Krystallen existieren. Nähere Angaben über Darstellungsweise und Verhalten des Körpers sind nicht angegeben.

Zieht man das Verhalten der schlecht krystallisierenden, durch Wasser leicht zersetzbaren Ammoniumverbindung in Betracht, so gerät man in Versuchung, die Existenz eines Kaliumsalzes mit den angegebenen Eigenschaften anzuzweifeln.

Es gelang mir auch niemals, dieses Salz zu erhalten, trotz der vielen und mannigfachen Versuche, die ich darüber angestellt habe, Beim Zusammenkrystallisieren äquivalenter Mengen Fluorkalium und Kupferfluorid in saurer Lösung, denn CuF_2 ist nur bei Gegenwart von ziemlich viel Flufssäure löslich, wurde meist nur das Salz $CuF_2 + 2H_2O$, verunreinigt durch etwas KF, erhalten.

Doch gelang es mir bei diesen Versuchen, zwei andere Doppelsalze des Kupferfluorids darzustellen, nämlich $CuF_2 + KF$ und $CuF_2 + RbF$. Diesen analog auch noch ein Salz $CuF_2 + NH_4F + 2(3)H_2O$, welches aber nie ganz rein zu erhalten war.

Die beiden ersteren wurden auf folgende Weise erhalten: Eine beliebige Menge Kupferkarbonat wurde in überschüssige Flufssäure eingetragen, so lange als noch eine völlige Auflösung erfolgte. Zu der auf diese Weise erhaltenen Lösung von saurem Kupferfluorid wurde Kalium- (Rubidium) Karbonat unter Umrühren hinzugefügt, aber nur so viel, dafs die Lösung noch schwach sauer reagierte. Es entstand ein fast weifser Niederschlag, indem die vorher tiefblaue Flüssigkeit sich mehr und mehr entfärbte. Die Niederschläge wurden filtriert, mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Sowohl Kalium- als Rubidiumkarbonat verhielten sich dabei ganz analog und lieferten Verbindungen, welche ihrem Aussehen und physikalischen Verhalten nach ganz ähnlich waren.

Die Kaliumverbindung wurde noch auf anderem Wege hergestellt: ca. 1 Teil HF wurde durch basisches Kupferkarbonat, und ein

[1] Lehrbuch 5. Aufl. III. 794.

zweiter Teil HF durch Kaliumkarbonat neutralisiert. Im ersten Falle enstand keine klare Flüssigkeit, denn die gröfsere Menge des CuF_2 blieb als hellblaues Pulver ungelöst. Die beiden koncentrierten Flüssigkeiten wurden zusammengegossen. Beim Umrühren und Erwärmen bildete sich der erwähnte weifse Niederschlag, indem die blaue Farbe des Kupferfluorids in Weifs überging.

Die Analysen der Niederschläge, deren Darstellung mehrmals wiederholt wurde, führten mit ziemlicher Genauigkeit zu den angegebenen Formeln, so dafs die Annahme, als seien dieselben nur Gemische von Kupferfluorid mit Fluorkalium oder -Rubidium, ausgeschlossen ist. In allen Fällen stellte sich allerdings ein etwas zu hoher Kalium-(Rubidium)gehalt heraus, so dafs die Salze als nicht ganz rein gelten müssen.

Analysen.

In beiden Salzen wurde Cu elektrolytisch gefällt, die Alkalien aus derselben Lösung durch Eindampfen mit Schwefelsäure als Sulfate bestimmt, und Fluor aus der Differenz berechnet.

12. Kaliumkupferfluorid.

$$CuF_2 + KF.$$

Berechnung der Analysen.

a. Nach der ersten Darstellungsweise.

Angew. Substanz = 0.4986 g.
Gefunden Cu = 0.1932 g = 38.75%.
Gefunden K_2SO_4 = 0.2846 g. K = 0.1276 g = 25.59%.
Also F = 0.1778 g = 35.66%.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnis der Bestandteile:

$$Cu : K : F = 1 : 1.07 : 3.05.$$

b. Nach der zweiten Darstellungsweise.

Angew. Substanz = 0.6455 g.
Gefunden Cu = 0.2497 g = 38.68%.
Gefunden K_2SO_4 = 0.3758 g : K = 0.1685 g = 26.10.
Also F = 0.2273 g = 35.22%.

Das Verhältnis der Bestandteile ist:

$$Cu : K : F = 1 : 1.09 : 3.01.$$

Dem Salze kommt also die Formel zu

$$CuF_2 + KF.$$

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für		Gefunden	
$CuF_2 + KF$		a.	b.
Cu.........	39.62%	38.75	38.68
K	24.53%	25.59	26.10
F	35.85%	(35.66)	(35.22)
	100.00		

Das Kaliumkupferfluorid ist im trockenen Zustande ein l weifses, erdiges, amorphes Pulver. Es ist sehr wenig in Wa löslich. Der beim Behandeln mit Wasser bleibende Rückstand ein weifses, schweres Pulver, welches wahrscheinlich aus Oxyflu besteht. Wird das Salz in Wasser gekocht, so greift es Glas In verdünnten Säuren ist es nur schwierig löslich und mufs da längere Zeit damit gekocht werden. Enthält das Salz noch e Spur freie Flufssäure oder saures Kupferfluorid mechanisch l gemengt, so löst es sich leicht und vollständig in Wasser mit bla Farbe auf.

13. Rubidiumkupferfluorid.

$$CuF_2 + RbF.$$

Der durch Eintragen von Rb_2CO_3 in saure Kupferfluoridlös erhaltene weifsblaue Niederschlag ergab durch die Analyse folge Resultate:

Angew. Substanz = 0.5698 g.
Gefunden Cu = 0.1683 g = 29.53%.
Gefunden Rb_2SO_4 = 0.3592 g : Rb = 0.2296 g = 40.29%.
Also F = 0.1719 g = 30.18%.

Das Verhältnis der Bestandteile ist demnach:

$$Cu : Rb : F = 1 : 1 : 3.37.$$

Das Salz hat also annähernd die Zusammensetzung

$$CuF_2 + RbF.$$

Der berechnete zu hohe Gehalt an Fluor erklärt sich viellei durch einen kleinen Wassergehalt, den das Salz beim Liegen der Luft angenommen haben kann.[1]

[1] Auch ist es zweifelhaft, ob das Rubidiumkarbonat völlig rein war.

Zusammenstellung der Analysen.

Berechnet für $CuF_2 + RbF$		Gefunden.
Cu	30.73 %	29.53
Rb	41.46 %	40.29
F	27.81 %	(30.18)
	100.00	

Die Eigenschaften des Salzes sind mit denen der Kaliumverbindung übereinstimmend. Es zeigt dasselbe Aussehen und gleiche Löslichkeitsverhältnisse.

Ein ähnliches Salz wird aus saurem Kupferfluorid mit Ammoniumkarbonat oder Ammoniak als weifs-blauer Niederschlag gefällt. Die Analyse wies auf eine ähnliche Zusammensetzung hin, doch gelang es nicht, ein reines Präparat zu erhalten.

Das Resultat einer Analyse war
bei 0.3447 g Substanz: 0.1145 g Cu = 33.22 %,
bei 0.7157 g Substanz: 0.2169 g F = 30.31 %,
bei 0.5247 g Substanz: 0.0572 g NH_4 = 10.90 %.
Der Rest für H_2O = 25.57 %.

Das Verhältnis der Bestandteile ist demnach

$$Cu : F : NH_4 : H_2O = 1 : 3.03 : 1.15 : 2.69.$$

Das Pulver hat also annähernd die Zusammensetzung

$$14. \quad CuF_2 + NH_4F + 2^1/_2 H_2O,$$

mit etwas anhaftendem NH_4F.

Berechnet für $CuF_2 + NH_4F + 2^1/_2$ aq		Gefunden.
Cu	34.42 %	33.22
NH_4	9.84 %	10.90
F	31.15 %	30.31
H_2O	24.59 %	(25.57)
	100.00	

Dies Salz verhält sich gegen Wasser wie die Kaliumverbindung und greift Glas an. Es ist fast weifs gefärbt.

Zum Schlusse will ich noch die Beobachtungen mitteilen, welche ich beim Einwirkenlassen einiger anderer Metalloxyde auf Fluorammonlösung habe machen können.

Braunes, frisch gefälltes *Silberoxyd* (Ag_2O) löst sich in reichlicher Menge in erwärmter Fluorammonflüssigkeit. Beim Koncentrieren schied sich etwas Oxyd wieder aus, welches abfiltriert wurde. Die sehr koncentrierte, etwas dunkel aussehende Lösung wurde erkalten gelassen, worauf sie zu einem Krystallbrei erstarrte, der das Aussehen von krystallisiertem Fluorammon hatte. Mit Alkohol von 90% behandelt, schieden sich kleine, silberglänzende Nädelchen aus der Masse ab, die jedoch niemals isoliert werden konnten, weil sie ungefähr dieselbe Löslichkeit hatten, wie das überschüssige Fluorammon. Bei Zusatz von etwas Wasser lösten sich daher sowohl die Fluorammonkrystalle, als auch die Nadeln.

Es liegt nahe, die Nadeln als ein *Ammoniumsilberfluorid* anzusprechen, um so mehr, als reines Silberfluorid in Krystallen nur sehr schwierig zu erhalten ist und ein ganz anderes Verhalten zeigt. Bei einem zweiten Versuche, das Silbersalz darzustellen, wurde die koncentrierte Fluorammonlösung, welche viel Ag_2O gelöst enthielt, durch öfteres Filtrieren von dem auskrystallisierten Ammoniumfluorid befreit. Es blieb schliefslich eine sehr silberreiche Flüssigkeit, aus welcher aber weder durch Alkohol, noch durch langsames Verdunstenlassen ein Doppelsalz erhalten werden konnte.

Gefälltes, gelbes *Quecksilberoxyd* wird beim Eintragen in Fluorammonlösung sofort schneeweifs, löst sich aber bald völlig darin auf und zwar in ziemlich bedeutender Menge. Beim Eindampfen setzte sich am Rande des Gefäfses eine weifse, amorphe Masse ab, wahrscheinlich eine Quecksilberaminverbindung. Dieselbe wurde nicht weiter untersucht.

Manganoxydulhydrat löst sich in heifser Fluorammonflüssigkeit nur unbedeutend, sondern verwandelt sich in ein schmutzigweifses Pulver, das durch Alkohol auswaschbar ist. Es ist in Wasser schwer löslich mit brauner Farbe. Von einer Analyse wurde Abstand genommen, teils weil das angewandte Oxydulhydrat nicht rein sein konnte, da es äufserst leicht oxydiert wird, teils wegen Mangels an Material.

Die *Hydroxyde des Magnesiums* und *Bleis* verwandelten sich in Fluorammonlösung in die entsprechenden schwer löslichen Fluoride.

Fein gepulverte *arsenige Säure* löst sich beim Kochen mit Fluorammon nur langsam, aber schliefslich in ansehnlicher Menge auf. Nach dem Erkalten der koncentrierten Lösung scheidet sie sich auf dem Boden der Schale in glasglänzenden, kleinen Oktaedern

unverändert wieder ab. Die arsenige Säure unterscheidet sich also in diesem Verhalten sehr von der antimonigen Säure, welche sich leicht löste und ein schön krystallisierendes Doppelsalz bildete.

Frisch gefällte Antimonsäure (H_3SbO_4) löst sich ungemein reichlich in Fluorammon; beim Einengen durch Abdampfen scheidet sich aber kein antimonhaltiges Salz ab, sondern Fluorammon, welches öfters abfiltriert wurde. Die zurückbleibende Lösung enthielt noch viel Antimon, lieferte aber kein krystallisierendes Salz. Nach Marignac[1] existieren nun die Verbindungen $SbF_5 + NH_4F$ und $2(SbF_5 + 2NH_4F) + H_2O$, sollen aber nur schwierig krystallisieren. Es ist daher wohl anzunehmen, dafs ein solches Salz durch Einwirkung von Antimonsäure auf Fluorammon entsteht, aber aus der Lösung nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse.

Die meisten Metallhydroxyde haben also, um die Resultate meiner Untersuchungen kurz zusammenzufassen, die Fähigkeit, sich mit Fluorammonlösung unter Bildung von Ammonium-Doppelfluoriden umzusetzen.

Die so entstehenden Salze haben meist eine einfache, übereinstimmende Zusammensetzung, obwohl das Metallfluorid mit Ammoniumfluorid gewöhnlich in mehreren Verhältnissen zusammentreten kann, wie die Existenz von Salzen $Fe_2F_6 + 4NH_4F + H_2O$ und $Fe_2F_6 + 6NH_4F$, $Cr_2F_6 + 4NH_4F + 2H_2O$ und $Cr_2F_6 . 6NH_4F$ etc. beweist.

Die sogenannten dreiwertigen Elemente Fe, Cr, Al bilden Verbindungen der Form $R_2F_6 + 6NH_4F$, welche isomorph sind. Die zweiwertigen Co, Ni, Zn, Cu, (Be) ergeben Verbindungen: $RF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$, die ebenfalls isomorph sind, abgesehen von dem schlecht haltbaren Kupfersalz, welches nicht krystallographisch untersucht werden konnte, und dem ohne aq. krystallisierenden Berylliumammoniumfluorid. Abweichend verhielt sich nur Cd, und von Nichtmetallen Sb und Bi (As), deren Salze als unregelmäfsig zusammengesetzt zu bezeichnen sind. Wie sich Ag verhält, konnte nicht ermittelt werden, da sich das entsprechende Salz nicht isolieren liefs.

Es läfst sich daher wohl behaupten, dafs, abgesehen von den Elementen Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, deren Fluoride in Wasser sehr schwer löslich sind, die meisten Metalle auf beschriebene Weise

[1] *Journ. pr. Chem.* **100**, 398.

Ammoniumdoppelfluoride von bestimmter, gleichmäfsiger Zusan setzung zu bilden vermögen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im anorgani Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottei Dem Leiter dieser Anstalt, Herrn Professor Dr. Rüdorff, Herrn Professor Dr. von Knorre, ferner auch Herrn Dr. Mü welchem ich die krystallographischen Untersuchungen zu verd habe, spreche ich auch an dieser Stelle für die mir erteilten schläge und Unterstützungen meinen wärmsten Dank aus.

Beiträge zur Kenntnis des Osmiums.

Von

HERMANN MORAHT und CARL WISCHIN.

Die Anordnung der Platinmetalle im periodischen System, wie LOTHAR MEYER[1] bei Aufstellung desselben trotz der damals enden abweichenden Atomgewichte dieser Elemente als richtig aussah, ist durch die schönen Atomgewichtsbestimmungen von BERT[2] endgültig entschieden. Daneben hat die Zusammen-örigkeit der einzelnen Paare inzwischen auch durch weitgehende fung ihrer chemischen Eigenschaften vielfache Bestätigung ge-den, so im besonderen durch das Studium des Palladiums, Iridiums l Platins.

Weniger gilt dieses vom Ruthen, Rhodium und Osmium, und liegt wohl besonders an der durch seltenes Vorkommen dieser talle bedingten Kostspieligkeit des Materials, teils vielleicht auch der Empfindlichkeit der menschlichen Schleimhäute und Lunge gen Ruthen- und Osmiumdämpfe. Demgemäfs erscheint es in oretischer Hinsicht von Wert, unsere Kenntnisse auch in Bezug f diese drei Elemente noch zu erweitern und hierdurch ihre llung im natürlichen System mehr und mehr experimentell zu gründen. Deshalb unternahmen die Verfasser die folgende Unter-chung über das Osmium.

Von früheren Arbeiten über das Osmium sind in erster Linie sorgfältigen Untersuchungen von CLAUS und JACOBY[3] zu nennen; mentlich sind es die Oxyd- und Halogenverbindungen dieses ementes, sowie die Ammoniakosmiumsalze, denen jene Forscher

---

[1] *Die modernen Theorien der Chemie*, 3. Aufl., Breslau (1876), 293.

[2] *Ann. Chem.* **261**, [3], 257.

[3] *Bull. de l'Acad. des sc. de St. Petersbourg*, **6** (1863), 145.

ihre Sorgfalt zuwandten. Sie bestätigten und erweiterten in de
meisten Fällen die zahlreichen Resultate, welche die mühsame
Untersuchungen von BERZELIUS ergeben hatten, berichtigten abe
auch manche Angaben des grofsen schwedischen Forschers un
erwiesen einzelne Irrtümer desselben als Folge geringer Ver
unreinigungen in dem von BERZELIUS benutzten Osmiummaterial
Doch auch diese Autoren scheinen leider nicht chemisch reine
Osmium zur Verfügung gehabt zu haben, denn die von ihnen ge-
fundenen analytischen Daten stimmen am besten mit den theoretisc
berechneten Werten überein, wenn das Atomgewicht des Osmiums
das nach SEUBERT 190.5 beträgt, wie früher geschehen, in unrichtige
Weise, gleich 199.2 gesetzt wird.

Um so mehr war es von Interesse, das Osmium noch einma
namentlich in seinen einfachsten Verbindungen, den Oxyden un
Halogeniden, einem eingehenden Studium zu unterziehen. Sind e
doch gerade die einfachsten Verbindungen, in denen die charakt
ristischen Eigentümlichkeiten eines Elementes und die Abhängigk
der Eigenschaften von seinem Atomgewicht am deutlichsten si
offenbaren.

Das Ausgangsmaterial, aus welchem das zur folgenden Unte
suchung dienende reine Osmiumsalz gewonnen wurde, war Herr
Professor Dr. G. KRÜSS in liberaler Weise von der Firma W. C
Heraeus in Hanau zur wissenschaftlichen Bearbeitung zur Verfügung gestellt und uns in liebenswürdigster Weise zur vorliegenden Untersuchung überlassen; auch wir sind deshalb der Firma W. C. Heraeus zu grofsem Dank verpflichtet. Es war ein besonders schönes, technisches Produkt und besafs annähernd die Zusammensetzung $K_2OsO_4 . 2H_2O$. Die völlige Reinigung geschah auf dem gewöhnlichen Wege durch Destillation dieses Materials mit Salpetersäure oder Königswasser und Aufnehmen der übergehenden Überosmiumsäure in Kalilauge. Die so gewonnene dunkelbraune Lösung von überosmiumsaurem Kali, welche naturgemäfs auch bedeutende Mengen Salpeter bezw. Chlorkalium enthielt, wurde stark verdünnt, mit Alkohol reduziert und zum Auskrystallisieren des osmiumsauren Kalis sich selbst überlassen. Etwa nach eintägigem Stehen war oft alles Osmium als $OsO_3 . K_2O + 2H_2O$ in schön ausgebildeten, wenn auch kleinen Oktaedern auskrystallisiert, während die überstehende Flüssigkeit farblos geworden war. Nach Abdekantieren der Mutterlauge wurde das schön karmoisinrot gefärbte Salz zur völligen Entfernung der letzten Reste Salpeter bezw. Chlorkalium mit

verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol auf 1 Teil Wasser) ausgewaschen, wobei geringe Verluste an Osmiumsubstanz nicht zu vermeiden waren. Zur Analyse des Präparates ward das abgewogene Salz im trockenen Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt, während man das abgegebene Wasser im Chlorcalciumrohr auffing und wog; bei weiterem Erhitzen im trockenen Wasserstoffstrom fing man das durch Reduktion des nunmehr krystallwasserfreien Salzes gebildete Wasser zur Wägung abermals auf und wog den Rückstand. Das in letzterem enthaltene Kali bestimmte man als Sulfat, während das Osmium als solches für sich noch einmal gewogen wurde. Bezüglich einzelner besonderer Vorsichtsmaſsregeln, die auch bei dieser Analyse beobachtet wurden, und deren Einhaltung zur Erlangung zuverlässiger Daten aus Analysen reiner Osmiumverbindungen stets nötig ist, muſs auf später verwiesen werden; hier soll nur hervorgehoben werden, daſs es nicht ratsam ist, irgend eine Osmiumverbindung bei 100° im Luftbad zu trocknen. Es ist das früher bei der Analyse von Osmiumverbindungen häufig geschehen, doch zeigte sich im Laufe dieser Untersuchung, daſs sich bei obiger Behandlungsweise wirklich reiner Osmiumpräparate stets etwas Osmium als Überosmiumsäure verflüchtigte.

Gefunden in %		Berechnet für $K_2OsO_4 2H_2O$	
K_2O	= 25.61	K_2O	= 25.54
Os	= 51.62	Os	= 51.63
O_2	= 8.82	O_2	= 8.69
Krystall H_2O	= 9.77	Krystall H_2O	= 9.79
O-Differenz	= 4.18	O-Differenz	= 4.35
	100.00		100.00

Das demnach nunmehr chemisch reine Salz, das auch nach Behandlung mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrit nicht die geringste Iridiumreaktion mehr lieferte, diente bei allen folgenden Versuchen als Ausgangsmaterial.

I.

Über Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Osmiums.

In seiner Abhandlung: *Beiträge zur Kenntnis einiger Osmiumverbindungen* [1] giebt W. Eichler an, daſs eine dem direkten Sonnenlichte ausgesetzte wässerige Lösung des osmiumsauren Kalis sich unter Ausscheidung eines ruſsschwarzen Niederschlages zersetzt. Der kalihaltige Körper giebt nach Eichler an kalte verdünnte

[1] W. Eichler, Beiträge zur Kenntnis einiger Osmiumverbindungen. *Bull. d. l. soc. des natur. de Moscou.* (1859), 1, 152.

Salpetersäure einen Teil seines Kalis ab und hat nach dem Auswaschen die Zusammensetzung $K_2O.3OsO_2$. Auch Frémy[1] beschreibt in seiner Arbeit: *Recherches sur les acides métalliques* ein schwarzes Osmiumoxyd, welches er aus einer wässerigen Lösung des osmiumsauren Kalis durch Einwirkung des direkten Sonnenlichtes erhielt, und dessen Bildung sehr gefördert wurde, wenn die Lösung in starke Wallungen versetzt ward. Frémy nannte seine Verbindung „l'oxyde d'osmium hydraté", und hob die leichte Oxydierbarkeit dieses Oxydes schon durch die Luft zu Überosmiumsäure hervor. Auch Claus und Jacoby[2] erwähnen die Zersetzlichkeit des osmiumsauren Kalis in wässeriger Lösung durch Sonnenlicht und nehmen für den schwarzen Niederschlag die Zusammensetzung $OsO_2.2H_2O$ an.

Wie ersichtlich, weichen diese Angaben einigermaſsen voneinander ab, und es ist wohl die Annahme berechtigt, daſs diese Forscher kein ganz reines Material in Händen gehabt haben. Namentlich gilt diese Wahrscheinlichkeit von W. Eichler, welcher als das Atomgewicht des Osmiums den Wert 199.8 — 200 benutzt. Denn wenn man versuchte, das oben beschriebene technische Präparat welches etwas Iridium enthielt, unter gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes in Wasser zu lösen, so schied sich sofort ein ruſsschwarzer Körper ab. Wegen der bekannten Verunreinigung an Iridium wurde der Niederschlag einer quantitativen Analyse nicht unterzogen.

Löst man aber das oben beschriebene vollständig reine osmiumsaure Kali in kaltem Wasser und setzt die klare, schön rot-violette Lösung dem direkten Lichte aus, so bemerkt man auch nach mehrtägigem Stehen nur eine ganz geringe Spur eines ausgeschiedenen schwarzen Körpers. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade aber nimmt die Bildung des Niederschlages und die Zersetzung der Lösung rasch zu, doch ist dieselbe auch nach vielstündigem Erhitzen keine vollständige. Da auſserdem, wie schon Frémy hervorhob, eine auſserordentliche Neigung zur Entstehung der flüchtigen Überosmiumsäure bemerklich wurde, versetzte man zur Vorbeugung dieser Oxydation von Zeit zu Zeit mit einigen Cubikcentimetern Alkohol. Die von jenem Forscher empfohlenen Wallungen in der Flüssigkeit wurden dadurch erzeugt, daſs man während der ganzen Operation einen starken Wasserstoffstrom die Lösung passieren lieſs. Nach zwei bis drei

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3], **12**, 516.

[2] *Bull. l'Acad. des sciences de. St Petersbourg.* **6** (1863), 168.

Stunden war eine vollkommene Umsetzung erreicht, während ein Geruch nach Überosmiumsäure überhaupt nicht auftrat.

Der entstandene Osmiumniederschlag war stets so fein in der Flüssigkeit verteilt, dafs er sich ohne weiteres nicht filtrieren liefs, sondern auch die besten Filter durchdrang. Ein bequemes Filtrieren wurde erreicht durch reichliches Versetzen der Flüssigkeit mit einer heifsen konzentrierten Kochsalzlösung, sowie besser durch vorheriges Tränken des zu benutzenden Filters mit ganz verdünnter Essigsäure. Beim Abfiltrieren erwies sich das Filtrat als farblos, was die Vollständigkeit der Zersetzung beweist: Der Niederschlag wurde so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis sich in der Waschflüssigkeit kein Chlor mehr fand, und bis sich in derselben auf spektralanalytischem Wege Kalium nicht mehr nachweisen liefs. Es war das letztere erst nach zwei- bis dreitägigem Waschen zu erreichen, doch zeigte nach dieser Frist auch eine Probe des Niederschlages selbst vor dem Spektroskop nicht die geringste Kaliumlinie. Demgemäfs ist es wahrscheinlich, dafs EICHLER, welcher dem Körper die Zusammensetzung $K_2O.3OsO_2$ zuschreibt, das Auswaschen vor völligem Beenden unterbrochen hat. Nunmehr sammelte man den Niederschlag auf einem Uhrglase und liefs ihn im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Ein Trocknen im erwärmten Luftbad ist namentlich hier ganz unzulässig, da unter diesen Umständen eine reichliche Bildung von Überosmiumsäure unvermeidlich wäre.

Zur Analyse der vorliegenden Osmiumverbindung wurde der gewöhnliche Weg der Reduktion einzelner in Porzellanschiffchen eingewogener Substanzmengen im trockenen Wasserstoffstrom eingeschlagen, wobei man das sich bildende Wasser im Chlorcalciumrohr auffing. Es stellte sich aber heraus, dafs selbst nach völligem Vertreiben aller Luft durch trockenen Wasserstoff aus allen Apparaten stets etwas Überosmiumsäure gebildet ward, die sich am Ende des Röhrensystems deutlich durch ihren Geruch bemerkbar machte. Es waren demnach auch die Resultate ziemlich wechselnd und unzuverlässig.

Um nun auch das Osmium, welches sich unvermeidlich als Überosmiumsäure verflüchtigte, quantitativ bestimmen zu können, wurde vor dem gewogenen Chlorcalciumrohr ein Kaliapparat von ebenfalls bekanntem Gewicht vorgelegt. Die Gewichtszunahme beider Apparate entsprach somit der Summe der durch Reduktion entstandenen Wassermenge und der zugleich gebildeten Überosmium-

säure. Es bot aber die Bestimmung der geringen, im Kaliapparat aufgefangenen Osmiummengen einige Schwierigkeiten dar. Eine Fällung mit Schwefelwasserstoff und Wägung als OsS_4, wie es versucht wurde, erwies sich als durchaus unzuverlässig.

Ein Vorversuch hatte indes ergeben, dafs geringe Osmiummengen in alkalischer Lösung durch einen schwachen galvanischen Strom quantitativ niedergeschlagen werden, wenn man als negative Elektrode eine Nickelschale benutzt. Es bestand dieser Niederschlag nach dem Trocknen bis zur Gewichts-Konstanz, wie eine vorsichtige Analyse ergab, aus einem Oxyd von der Zusammensetzung OsO_2.

Gefunden:	Berechnet:
Os = 85.73	Os = 85.62
O = 14.24	O = 14.38
99.97	100.00

Demgemäfs setzte man die bei obiger Analyse benutzte, nach der Reduktion schwach gelbgefärbte Lauge des Kaliapparates in einer Nickelschale der Einwirkung eines galvanischen Stroms von drei Daniell-Elementen aus, bis die den entstandenen Niederschlag überdeckende Flüssigkeit ganz farblos war, wusch den Niederschlag, den man auf einem guten Platinkonus sammelte, völlig aus und brachte ihn nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd als OsO_2 zur Wägung. Daraus liefs sich der Osmium- und Sauerstoffgehalt der durch innermolekulare Reaktion entstandenen Überosmiumsäure und somit durch Addition zum metallischen Osmium, welches im Schiffchen zurückblieb, und zum Sauerstoff, welcher als Wasser zur Wägung kam, der Gesamtgehalt der ursprünglichen Verbindung an Osmium und Sauerstoff berechnen:

Gefunden für $OsO_3 . H_2O$	
I	II
Os = 74.53	Os = 74.48
O = 24.98	O = 25.13
Differenz = 0.49	Differenz = 0.39
100.00	100.00

Offenbar ist jedoch dieser Weg der Bestimmung geringer Mengen von Überosmiumsäure nicht einwandfrei, wie schon die obige, ziemlich ungenaue Analyse des elektrolytisch gewonnenen OsO_2 besagt. Wir versuchten deshalb, die Zersetzung der kleinen Quantität Überosmiumsäure, welche bei der Reduktion der zu analysierenden Osmiumverbindung offenbar durch Einwirkung des eigenen Sauerstoffs stets

entstand, auf folgende Weise zu erreichen, und zwar mit sehr gutem Erfolg. Leitet man Überosmiumsäure über glühende Kupferspähne, so wird sie zu Metall reduziert, das sich als schwarzer Beschlag fest an den Spähnen ansetzt. Geschieht diese Reduktion in einer Wasserstoff-Atmosphäre, so wird das entstandene Kupferoxyd abermals unter Wasserbildung reduziert, welches wie gewöhnlich zur Wägung aufgefangen werden kann. Die Gewichtszunahme des Kupferspahnrohres giebt also genau die Menge Osmium an, welche sich als Überosmiumsäure verflüchtigt hatte. Vor Ausführung der Analyse wurden zwischen das Rohr, welches das Schiffchen mit der eingewogenen Substanz enthielt, und das Chlorcalciumrohr zwei ziemlich enge, mit frisch reduzierten Kupferspähnen gefüllte, gewogene Glasröhrchen eingeschaltet; dieselben waren zum Schutz gegen äufsere Einflüsse von weiteren Porzellanröhren umschlossen. Bei der Reduktion im mäfsigen Wasserstoffstrom blieb der gröfste Teil des Osmiums im Schiffchen als solches zurück, die kleine Menge übergehender Überosmiumsäure wurde durch das Kupfer zu Osmium unter Kupferoxydbildung reduziert, und letzteres ward durch den überschüssigen Wasserstoff in Kupfer und Wasser verwandelt. Demnach konnte aller in der ursprünglichen Verbindung enthaltene Sauerstoff mit dem Chlorcalciumrohr als Wasser gewogen werden, während die Gewichtszunahme von Schiffchen und Kupferröhrchen zusammen die Gesamtmenge des Osmiums angaben. Folgendes sind die Resultate:

I. Angewandte Substanz 0.2952 g

Gefunden in Grammen			in Prozenten
Os im Schiffchen	0.2183	0.2193	74.29
Os im Kupferrohr	0.0010		
H_2O	0.0829		
entsprechend			
O	0.0726		24.90
Differenz	0.0033		0.81
			100.00

II. Angewandte Substanz 0.2516 g

Gefunden in Grammen			in Prozenten
Os im Schiffchen	0.1864	0.1869	74.28
Os im Kupferrohr	0.0005		
H_2O	0.0707		
entsprechend			
O	0.0628		24.96
Differenz	0.0019		0.76
			100.00

Bei allen obigen Analysen wurde der Sauerstoff, welchen die zu untersuchende Verbindung enthielt, stets als Wasser direkt zur Wägung gebracht. Eine indirekte Sauerstoffbestimmung durch Wägen des Osmiums und Schlufsfolgerung aus der Differenz, wie es bisweilen geschehen ist, kann nicht als zuverlässig gelten. Das geht auch aus folgender Betrachtung hervor: bei allen obigen Bestimmungen ergab sich als Summe von Osmium und Sauerstoff nicht 100 %, sondern es blieb stets eine Differenz von 0.5—0.8 %, die nicht bestimmt ward. Die schon erwähnte Eichlersche Angabe liefs uns vermuten, die Ursache dieser Differenz sei noch ein geringer Kaligehalt der analysierten Verbindung, obwohl auch dieser mit zur Wägung gekommen wäre. Aber das reduzierte Osmium zeigte nach dem Befeuchten nicht die geringste alkalische Reaktion wie es auch vor dem Spektroskop keine Kaliumlinie aufwies. Somit fand sich diese Annahme nicht bestätigt, wodurch ein Gehalt an Wasserstoff in der ursprünglichen Verbindung wahrscheinlich wurde. Folgender Versuch brachte die Bestätigung: als das Oxyd im völlig trockenem Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt ward, war eine geringe Wasserabspaltung deutlich bemerkbar und damit die Gegenwart chemisch gebundenen Wassers in der Verbindung bewiesen. Bringt man die in obigen Analysen auftretenden Differenzen als Wasserstoff in Rechnung, so entspricht die Zusammensetzung des analysierten Körpers sehr genau der Formel: H_2OsO_4 oder $OsO_3 . H_2O$.

Gefunden im Mittel	Berechnet für H_2OsO_4
Os = 74.28	Os = 74.29
O_4 = 24.93	O_4 = 24.95
Differenz H_2 = 0.79	H_2 = 0.76
100.00	100.00

Es mufs bei diesem analytischen Resultate auffallen, wie nahe seine prozentische Zusammensetzung mit der eines von Claus[1] beschriebenen Osmiumoxydes übereinstimmt, dem er die Konstitution $OsO_2 . 2H_2O$, bezw. H_4OsO_4 beilegt. Er erhielt dasselbe aus einer schwach salpetersauren Lösung des osmiumsauren Kalis $K_2OsO_4 . 2H_2O$ als schwarzen Niederschlag, also aus einer ähnlichen Lösung, aus welcher obiges Oxyd gewonnen ward. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dafs jene beiden Oxyde identisch seien, da ihre Formeln sich ja nur um zwei Wasserstoffatome, d. h. um etwa 0.6 %

[1] *Bull. de l'Acad. d. sc.*, St. Petersburg, **6**, 1863, 168.

des Gesamtmolekulargewichtes voneinander unterschieden. Der Unterschied in den analytischen Daten erklärt sich dann dadurch, dafs CLAUS nicht mit dem wahren Atomgewicht 190.5 für Osmium rechnete, wie es in dieser Arbeit stets geschah, sondern dasselbe als 199.4 annahm.

Doch wich der CLAUSsche Körper in seinem chemischen Verhalten einigermafsen von dem oben behandelten Oxyde ab; so zeigte er nach dem Trocknen deutlichen Kupferglanz, wovon bei dem trockenen H_2OsO_4 keine Spur zu bemerken war. Namentlich aber löste sich H_4OsO_4 nicht in Salpetersäure und entwickelte dabei auch keine Überosmiumsäure, während H_2OsO_4 von dieser Säure vollständig unter Bildung von Überosmiumsäure gelöst wird. Indes hatten vielleicht auch diese Abweichungen voneinander in Verunreinigungen, die in dem von CLAUS benutzten Osmiummaterial als wahrscheinlich angenommen werden müssen, ihren Grund.

Es war deshalb von Wichtigkeit, das molekulare Wasser allein, welches die Verbindung enthielt, quantitativ zu bestimmen. Den Wasserstoffstrom durch einen Kohlensäurestrom zu ersetzen, war wegen der Unentbehrlichkeit der Kupferröhrchen unthunlich, denn nach LIMPRICHT[1] wird dieses Gas auch durch metallisches Kupfer bei dunkler Rotglut reduziert. Es wurde also zur Reduktion der zu analysierenden Verbindung ein Strom von reinem trockenen Kohlenoxyd gewählt. Die Kupferröhrchen verband man aufser mit dem Chlorcalciumrohr noch mit einem Kaliapparat, da man hoffte, auch das Osmium und den Sauerstoff direkt bestimmen zu können gemäfs der Gleichung:

$$H_2OsO_4 + 3CO = Os + H_2O + 3CO_2.$$

Wenn sich auch diese Voraussetzung nicht bestätigte, weil sich offenbar geringe Mengen schwer flüchtiger Osmium-Kohlenoxydverbindungen bildeten, welche teils als brauner Anflug an den Kupferspähnen, teils als zitrongelber Beschlag an den Glaswänden haften blieben, so gelang doch die Wasserbestimmung, auf die es vor allem ankam, vollkommen. Zwei Analysen ergaben folgende Werte:

I. Angewandte Substanz 0.3015 g

Gefunden $H_2O = 0.0216$ g $= 7.16$ % Berechnet für $H_2OsO_4 = 7.01$ %.

II. Angewandte Substanz 0.3414 g

Gefunden $H_2O = 0.0248$ g $= 7.26$ % Berechnet für $H_2OsO_4 = 7.01$ %.

[1] Vide GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., 2, 2, 769.

Da ein Körper H_4OsO_4, oder $OsO_2.2H_2O$ bei obiger Behandlungsweise die doppelte Menge Wasser liefern müfste, so ist die Konstitution des in vorstehend beschriebener Weise gewonnenen Osmiumoxydes unzweifelhaft erwiesen als H_2OsO_4 oder $OsO_3.H_2O$.

Das Osmiumoxyd H_2OsO_4 besitzt in chemisch reinem Zustande eine rein rufsschwarze Farbe; es zeigt nach dem Trocknen keinen Kupferglanz und besitzt keinen muscheligen Bruch wie das CLAUSsche Oxyd, sondern zerfällt zu einem feinen Pulver. An feuchter Luft riecht es stark nach Überosmiumsäure, unter alkoholhaltigem Wasser hält es sich monatelang ohne Veränderung. In Salpetersäure löst es sich leicht zu Überosmiumsäure, ebenso, wenn auch etwas langsamer, in Königswasser. In Salzsäure ist es in der Kälte kaum, auf dem Wasserbade gröfstenteils und bei starkem Sieden ganz zu einer olivengrünen Flüssigkeit löslich, wobei eine geringe Chlorentwickelung auftritt. Schwefelsäure greift es nicht an. Es ist dieses Oxydhydrat aufzufassen als die freie Osmiumsäure H_2OsO_4, welche nur durch Einwirkung von Wasser aus dem Kaliumsalz entsteht:

$$K_2OsO_4 + 2H_2O = 2KOH + H_2OsO_4.$$

Dem entsprechend nimmt bei der Darstellung der freien Säure die Mutterlauge auch stets eine stark alkalische Reaktion an. Ein analoges Verhalten zeigt das Ruthen, das dem Osmium korrespondierende Glied aus der Reihe der leichteren Platinmetalle; auch wasserhaltiges Ruthenpentoxyd, $Ru_2O_5.H_2O$, kann durch Einwirkung von Wasser aus ruthensaurem Kali gewonnen werden.[1] Auffallend erscheint bei Darstellung der freien Osmiumsäure die Thatsache, dafs die Gegenwart von Alkohol und das Einleiten von Wasserstoff nur die Bildung von Überosmiumsäure verhindern, ohne selbst reduzierende Wirkung hervorzurufen. Ein Versuch bestätigte diese Erscheinung: als reines osmiumsaures Kali mit absolutem Alkohol übergossen und in der Wärme der Wirkung eines starken Wasserstoffstromes ausgesetzt ward, trat auch an der Oberfläche der Kryställchen keine Schwarzfärbung ein; ein Zusatz von Wasser aber rief sofort Zersetzung hervor.

Die freie Osmiumsäure, H_2OsO_4, zeichnet sich durch grofse Reaktionsfähigkeit auch in trockenem Zustande aus; so wirkt z. B. Schwefelwasserstoff schon in der Kälte sehr heftig auf den Körper ein. Man beschickte deshalb die Kugel eines schwer schmelzbaren Rohres (wie es beispielsweise zur Aufschliefsung von Fahlerz benutzt

[1] DEBRAY und JOLY, *Compt. rend.* **106**, 1498.

wird) mit dem trockenen Oxydhydrat und setzte es in der Kälte der Einwirkung trockenen Schwefelwasserstoffes aus. Sofort trat eine lebhafte Reaktion ein: Die ganze Masse erglühte, Wasser entwich, und zugleich schieden sich reichliche Mengen freien Schwefels ab, die sich im kälteren Teile des Rohres absetzten. Der Rückstand bildete ein braunes Pulver, das in Salzsäure und Salpetersäure unter Zersetzung löslich war und auch von Schwefelsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt ward.

Mehrere gesondert dargestellte Präparate dieser Schwefelverbindung wurden der Analyse unterzogen, und zwar wählte man den analytischen Gang, den E. v. Meyer[1] in seiner Arbeit: *Über Osmiumoxysulfide* eingeschlagen hat. Nach v. Meyer wird zunächst das Wasser durch Erwärmen im trockenen Kohlensäurestrom ausgetrieben und im Chlorcalciumrohr aufgefangen; um etwa sich bildende schweflige Säure der Bestimmung nicht zu entziehen, befindet sich hinter dem letzteren eine Waschflasche mit Chlorwasser, wodurch die SO_2 oxydiert wird und als Baryumsulfat gefällt werden kann. Nach Ersatz des Chlorcalciumrohres durch ein anderes, und zwar frisch gefülltes, reduziert man im Wasserstoffstrom; der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wird in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen und kann nach dem Glühen des gebildeten Schwefelsilbers durch Wägen des reduzierten Silbers durch Rechnung bestimmt werden. Es ist bei der letzteren Operation nötig, den Wasserstoffstrom zunächst längere Zeit in der Kälte über die Substanz zu leiten, ohne zu erwärmen, da sonst eine Schwefelabscheidung auftreten würde; dann steigert man allmählich die Temperatur und erhitzt schliefslich zur Vertreibung der letzten Spuren von Schwefel mehrere Stunden mit dem Dreibrenner. Unter Beobachtung dieser Vorsicht wurden die Analysen sehr genau.

I. Angewandte Substanz 0.3106 g.

Gefunden in Grammen	Os	0.2391	=	Os	76.98 %
	S	0.0402	=	S	12.94
	O	0.0201	=	O	6.47
	H_2O	0.0114	=	H_2O	3.67
					100.06

II. Angewandte Substanz 0.3082 g.

Gefunden in Grammen	Os	0.2372	=	Os	76.97 %
	S	—	=	S	—
	O	—	=	O	—
	H_2O	0.0115	=	H_2O	3.73

[1] *Journ. pr. Chem.* [2], **16**, 77.

Aus diesen Daten ergiebt sich die Zusammensetzung des vorliegenden Oxysulfides als $Os_2S_2O_2 . H_2O$ oder $(OsSO)_2 . H_2O$, dessen prozentische Berechnung theoretisch die Werte:

76.97 %	Osmium
12.92 %	Schwefel
6.47 %	Sauerstoff
3.64 %	Wasser
100.00 %	liefert.

Die Reaktion, durch welche somit das obige Oxysulfid entsteht, würde folgender Gleichung entsprechen:

$$2OsO_3 . H_2O + 4H_2S = (OsSO)_2H_2O + 5H_2O + 2S.$$

Es ist hierbei auffallend, dafs das auf trockenem Wege gewonnene Oxysulfid die Hälfte des in der freien Osmiumsäure vorhandenen Wassers zurückhält. Dafs die von v. MEYER beschriebenen Oxysulfide des Osmiums wasserhaltig waren, entspricht der von ihm gewählten Darstellungsweise auf nassem Wege durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Überosmiumsäurelösung. Dafs aber auch die vorliegende Verbindung trotz der bei ihrer Entstehung auftretenden bedeutenden Reaktionswärme noch einen Wassergehalt aufwies, deutet nicht nur auf das Vorhandensein festgebundener OH-Gruppen in der freien Osmiumsäure hin, sondern spricht auch für die Anwesenheit von OH- oder SH-Gruppen in dem Oxysulfid selbst. Es scheint bei der Reaktion eine Reduktion des sechswertigen Osmiums der Osmiumsäure zu einem Oxysulfid mit tetravalentem Osmium stattgefunden zu haben, eine Annahme, die durch die im Reaktionsverlauf auftretende Bildung freien Schwefels unterstützt wird. Man kann hiernach die Konstitution des behandelten Körpers in folgender Weise ausdrücken:

```
  /SH
Os = O
  \
   >O
  /
Os = O
  \SH,
```

und in ihm eine ziemlich beständige Sulfosäure des Osmiums annehmen.

Diese Voraussetzung findet ihre Bestätigung in einigen chemischen Reaktionen, welche das Oxysulfid liefert. Es löst sich in Soda unter Kohlensäureentwickelung und liefert mit festem Schwefelkalium eine einheitlich aussehende gelbe Schmelze unter Schwefelwasserstoffabgabe, besitzt also deutlich saure Eigenschaften. Bei gleichzeitiger Behandlung des Oxysulfides mit Soda und Jodäthyl macht

sich aufs deutlichste ein Auftreten von Mercaptan bemerklich, ein Verhalten, das entschieden für die Anwesenheit von SH-Gruppen spricht und sich leicht durch folgende Gleichungen ausdrücken läfst, wobei man einen intermediären Ersatz des Wasserstoffs in diesen Gruppen durch Äthyl vermuten mufs:

$$\begin{matrix} \diagup SH + JC_2H_5 \\ Os = O \\ \rangle O \\ Os = O \\ \diagdown SH + JC_2H_5 \end{matrix} + Na_2CO_3 = \begin{matrix} \diagup SC_2H_5 \\ Os = O \\ \rangle O \\ Os = O \\ \diagdown SC_2H_5 \end{matrix} + 2NaJ + CO_2$$

$$\begin{matrix} \diagup SC_2H_5 + HOH \\ Os = O \\ \rangle O \\ Os = O \\ \diagdown SC_2H_5 + HOH \end{matrix} = 2C_2H_5SH + 2OsO_2 + H_2O$$

Dafs das Osmium bei dieser Reaktion thatsächlich zu OsO_2 reduziert wird, wird durch das chemische Verhalten des dabei entstehenden Osmiumniederschlages, namentlich durch die Unlöslichkeit desselben und die Eigenschaft, mit organischen Substanzen erhitzt, zu explodieren, erwiesen.

Die Fähigkeit der vorliegenden Oxysulfosäure des Osmiums, Salze, namentlich Alkalisalze zu bilden, wird durch Löslichkeit derselben in kohlensauren Alkalien unter Kohlensäureentwickelung wahrscheinlich gemacht. Leider führten einige Versuche, solche Salze zu gewinnen, noch nicht zum Ziel, doch soll das diesbezügliche Verhalten weiter untersucht werden.

Wird das oben beschriebene Osmiumoxysulfid im trockenen Schwefelwasserstoffstrom erwärmt, so tritt bei höherer Temperatur abermals eine heftige Reaktion ein: die ganze Masse erglühte von neuem, und die innere Wand des Rohres beschlug sich im kälteren Teil mit reichlichen Wassermengen. Der Rückstand bestand aus reinem Schwefelosmium OsS_2, wie die Analyse zeigte:

Gefunden	Berechnet für OsS_2
$Os = 85{,}73$; $S_2 = 14{,}35$.	$Os = 85{,}62$; $S_2 = 14{,}38$.

Demnach entspricht der Verlauf der Reaktion der einfachen Gleichung:

$$Os_2O_3(SH)_2 + 2H_2S = 2OsS_2 + 3H_2O.$$

II.

Halogen- und Oxyhalogenverbindungen des Osmiums.

Von Halogenverbindungen des Osmiums sind bis jetzt nur verschiedene Chloride bekannt, deren Darstellung und Eigenschaften

hauptsächlich von CLAUS[1] studiert worden sind. Man ersieht au
der Originalarbeit dieses Forschers, mit welch grofsen Schwierig-
keiten die Reingewinnung und namentlich die Trennung der einzelne
Chlorverbindungen voneinander verknüpft ist. CLAUS sagt in seine
Abhandlung: „Erhitzt man fein verteiltes Osmiumpulver in einen
vollständig trockenen Chlorstrom, so entstehen Sublimate. Die erste
Anteile der sich bildenden Chlorverbindungen erscheinen chromgrü
gefärbt, es bildet sich aber nur eine Spur davon, denn gleich darau
bildet sich ein dichter schwarzer Anflug, später folgt ein gering
Antheil eines mennigroten Sublimates. Diese Anflüge sind nich
krystallinisch." Weiter erwähnt CLAUS:

„Das Chlorür (OsCl) des Osmiums ist in fester Form schwarz-
blau, in Lösung dunkelviolettblau; das Sesquichlorür (Os_2Cl_3) rotbraun,
in Lösung rosenrot; das Chlorid ($OsCl_2$) mennigrot, in Lösung citron-
gelb. Werden Chlorür und Chlorid gemengt in Wasser gelöst, s
erhält man eine schöne, chromgrüne Lösung, eine Mischfarbe vo
gelb und blau. Von Interesse ist das Verhalten des Gemenge
dieser beiden Chlorstufen des Osmiums zu Wasser; ein Teil lö
sich sehr rasch zu einer chromgrünen Flüssigkeit, der andere Tei
der schwarzblau erscheinende Anflug, das Chlorür löst sich spät
mit indigoblauer Farbe. Das Ganze zersetzt sich aber sehr ras
mit den Bestandteilen des Wassers, indem es aus der grünblau
Farbe ins Purpurrote (Sesquichlorür) sich umwandelt, endlich farbl
wird und unter Freiwerden von Überosmiumsäure und Chlorwass
stoff ein schwarzes Oxyd fallen läfst, ein Gemenge von Oxydul u
Oxyd (OsO und OsO_2), das sich mit grüner Farbe in starker Sa
säure löst."

Als wir diese Versuche durch Einwirkung absolut trocken
Chlors auf Osmiumpulver wiederholten, fand man die CLAUSschen A
gaben in allem bestätigt. Doch gelang es auch nach stundenlange
Erhitzen im Chlorstrom nicht, alles vorhandene Osmium in Chlor-
verbindungen überzuführen, sondern es blieb stets ein sehr be-
deutender Teil desselben unangegriffen im Schiffchen zurück. Man
hoffte auch diese Osmiummengen schnell und leicht in Chloride ver-
wandeln zu können durch Erhitzen des Metalls in einem Strom von
Kohlenoxyd und Chlor mit letzterem im Überschufs. Der Versuch
basierte auf der Voraussetzung, dafs sich bei dieser Behandlungs-
weise intermediär leicht zersetzliche Osmiumkohlenoxydverbindungen

[1] *Bull. de l'Acad. des sciences d. St. Petersbourg* 6, 149.

bilden würden, deren Überführung in Chloride durch überschüssiges Chlor nunmehr gut gelingen würde. Es ist dies Verfahren kürzlich mit grofsem Erfolg von JOLY[1] zur Reindarstellung von Ruthenchloriden angewandt worden. In der That nahm der Grad der Umsetzung des Osmiummetalls zu Chloriden unter diesen Umständen etwas zu, aber auch jetzt noch blieben beträchtliche Mengen desselben durchaus unangegriffen. Auffallend war die Erscheinung, dafs das gebildete Sublimat nicht, wie bei der Einwirkung von Chlor allein, gröfstenteils eine grüne Masse bildete, sondern zumeist aus kleinen glänzenden goldgelben Flittern bestand, die sich bei weiterem Erhitzen unter Schwärzung zersetzten. Ob man es mit einer vorübergehend entstandenen Kohlenoxydverbindung zu thun hatte, konnte wegen der sehr geringen Ausbeute nicht entschieden werden. Ein Versuch, die oben beschriebene, sehr reaktionsfähige freie Osmiumsäure durch Erhitzen im trockenen Chlorstrom in Chloride überzuführen, hatte keinen Erfolg, da bei dieser Behandlung fast nur Überosmiumsäure entstand.

Wie erwähnt, löst sich die oben beschriebene freie Osmiumsäure H_2OsO_4 bei längerem Digerieren mit HCl in der Wärme in dieser Säure vollständig auf, eine Thatsache, die zur Prüfung, in welcher Verbindung das Osmium in der entstehenden Lösung vorhanden sei, und zu Versuchen, auf nassem Wege in weit bequemerer Weise zu Osmiumchloriden zu gelangen, Veranlassung gab. Es wurden demgemäfs beträchtlichere Mengen des reinen Oxydhydrates während 48 Stunden am Rückflufskühler auf dem Wasserbade mit ziemlich konzentrierter Salzsäure erwärmt; ein vorheriger Zusatz von Alkohol verhinderte die Bildung von Überosmiumsäure. Hierbei trat namentlich im Anfang eine deutliche Entwickelung von freiem Chlor auf, was sicher auf eine partielle Reduktion des Hydroxydes schliefsen liefs. Nach obigem Zeitraum schien quantitativ alles gelöst worden zu sein; als aber die entstandene tiefdunkel-olivengrüne Lösung filtriert ward, bemerkte man auf dem Filter noch einen geringen ungelösten schwarzen Rückstand.

Als man versuchte, eine Probe des salzsauren klaren Filtrats auf dem Wasserbade einzuengen, zeigte sich, dafs unter Ausscheidung eines schwarzen pulverigen Niederschlages allmählich Zersetzung eintrat. Es blieb deshalb nur übrig, die kalte klare Lösung im Vakuum über Schwefelsäure einzuengen, während reichliche Mengen Ätzkali

[1] *Compt. rend.* **114**, 291—293.

dazu dienten, die überschüssige Salzsäure zu absorbieren. Eine beträchtliche Zeit verflofs, ehe völlige Trockenheit erreicht war; namentlich die letzten geringen Wassermengen verdunsteten nur schwer, und so lange hielt das Salz auch stets freie Salzsäure zurück. Nach völligem Trocknen blieben in der Schale grofse schön ausgebildete Krystalle in anscheinend sechsseitigen Pyramiden zurück. Dieselben wurden vermittelst eines Platinspatens vorsichtig von den Schalenwänden gelöst, in der Schale nach Möglichkeit zerkleinert und im offenen Wägerohr über Phosphorpentoxyd und Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. An feuchter Luft besafs das Salz eine dunkel-olivgrüne Farbe, während es in absolut trockenem Zustande mennigrot erschien. In Wasser und Alkohol löste es sich mit dunkelgrüner Farbe und konnte durch Krystallisieren aus dieser Lösung unverändert wiedererhalten werden. Sprachen schon diese von Claus an den von ihm dargestellten gemischten Chloriden beobachteten Erscheinungen dafür, dafs man es hier ebenfalls mit einem Gemenge verschiedener Chlorverbindungen zu thun hatte, so wurde diese Vermutung durch die Analyse teilweise bestätigt, doch erwies sich die Mischung als weit weniger kompliziert. Die Analysen ergaben ein Verhältnis von Os : Cl : H_2O wie 2 : 7 : 7.

I. Angewandte Substanz 0,2278 g.

	Gefunden in Grammen	in Prozenten
Osmium	= 0.1154	50.48
Chlor	= 0.0730	32.40
Differenz Wasser	=	17.12
		100.00 %

II. Angewandte Substanz 0.3524 g.

	Gefunden in Grammen	in Prozenten
Osmium	= 0.1778	50.45
Chlor	= 0.1158	32.86
Differenz Wasser	=	16.69
		100.00 %

Berechnet für $Os_2Cl_7.7H_2O$

Os_2 = 50.43, Cl_7 = 32.89, $7H_2O$ = 16.78.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dafs man abgewogene Portionen des getrockneten Salzes im trockenen Wasserstoffstrom vorsichtig bei langsam gesteigerter Temperatur erhitzte, bis die Reduktion vollendet war. Das zurückbleibende metallische Osmiumpulver konnte direkt als solches gewogen werden, während man die entwickelten Chlorwasserstoffdämpfe in überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge auffing, welche sich in einer Volhardschen

Vorlage befand und gegen die Kohlensäure der Luft geschützt war. Durch Ermittelung der zur Absorption verbrauchten Cubiccentimeter Kalilauge liefs sich die abgegebene Menge Chlorwasserstoff und daraus der Chlorgehalt berechnen. Über eine eigentümliche Nebenerscheinung während der Reduktion wird im folgenden kurz die Rede sein. Mit einer anderen Substanzmenge wurde eine direkte Wasserbestimmung durch vorsichtiges Erhitzen des trockenen Salzes im Kohlensäurestrom und Auffangen des abgegebenen Wassers im Chlorcalciumrohr ausgeführt:

Abgewogenes Salz 0.2163 g.

	Gefunden in Grammen	in Prozenten
Wasser	= 0.0366	16.92.

Es stimmt diese Zahl genügend mit den aus der Differenz für Wasser gefundenen Werten überein, wodurch die Abwesenheit molekularen Sauerstoffs in dem untersuchten Salz erwiesen ist.

Da die Existenz eines Salzes Os_2Cl_7 theoretisch unmöglich ist, lag die Vermutung nahe, dafs man es mit einem molekularen Gemenge von $OsCl_4$ und $OsCl_3$ zu thun haben könne. Diese Annahme fand ihre Bestätigung in dem Verhalten der alkoholischen Lösung des Körpers gegen Chlorkali. Auf Zusatz dieses Reagens bildete sich sofort ein krystallinischer Niederschlag, der aus schönen roten Oktaedern und Würfeln bestand; es war das schon bekannte komplexe Salz K_2OsCl_6, wie schon das Aussehen und das ganze chemische Verhalten zeigte, sowie durch die Analyse bewiesen ward:

Gefunden	für K_2OsCl_6	Berechnet
Os = 42.11 %		Os = 42.19 %
Cl_4 = 31.47		Cl_4 = 31.45
K_2 = 17.50		K_2 = 17.28
91.08 %		
Diff. Cl_2 8.92		Cl_2 = 9.08
100.00 %		100.00 %

Es war damit nicht nur das thatsächliche Vorhandensein von $OsCl_4$ in der untersuchten Lösung nachgewiesen, sondern auch der Weg gegeben, dasselbe von den daneben zugezogenen Chloriden zu trennen. Man liefs deshalb das alkoholische Filtrat vom Kaliumosmiumchlorid abermals im Vakuum über Schwefelsäure zur vollständigen Trockenheit verdunsten. Nach längerer Zeit war ein dunkelgrünes Salz in undeutlichen Krystallen ausgeschieden, das zur Analyse benutzt ward. Man bestimmte das Wasser wie gewöhnlich

dazu dienten, die überschüssige Salzsäure zu absorbieren. Eine beträchtliche Zeit verflofs, ehe völlige Trockenheit erreicht war; namentlich die letzten geringen Wassermengen verdunsteten nur schwer, und so lange hielt das Salz auch stets freie Salzsäure zurück. Nach völligem Trocknen blieben in der Schale grofse schön ausgebildete Krystalle in anscheinend sechsseitigen Pyramiden zurück. Dieselben wurden vermittelst eines Platinspatens vorsichtig von den Schalenwänden gelöst, in der Schale nach Möglichkeit zerkleinert und im offenen Wägerohr über Phosphorpentoxyd und Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. An feuchter Luft besafs das Salz eine dunkel-olivgrüne Farbe, während es in absolut trockenem Zustande mennigrot erschien. In Wasser und Alkohol löste es sich mit dunkelgrüner Farbe und konnte durch Krystallisieren aus dieser Lösung unverändert wiedererhalten werden. Sprachen schon diese von CLAUS an den von ihm dargestellten gemischten Chloriden beobachteten Erscheinungen dafür, dafs man es hier ebenfalls mit einem Gemenge verschiedener Chlorverbindungen zu thun hatte, so wurde diese Vermutung durch die Analyse teilweise bestätigt, doch erwies sich die Mischung als weit weniger kompliziert. Die Analysen ergaben ein Verhältnis von Os : Cl : H_2O wie 2 : 7 : 7.

I. Angewandte Substanz 0,2278 g.

	Gefunden in Grammen	in Prozenten
Osmium	= 0.1154	50.48
Chlor	= 0.0730	32.40
Differenz Wasser	=	17.12
		100.00 %

II. Angewandte Substanz 0.3524 g.

	Gefunden in Grammen	in Prozenten
Osmium	= 0.1778	50.45
Chlor	= 0.1158	32.86
Differenz Wasser	=	16.69
		100.00 %

Berechnet für $Os_2Cl_7 . 7H_2O$

Os_2 = 50.43, Cl_7 = 32.89, $7H_2O$ = 16.78.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dafs man abgewogene Portionen des getrockneten Salzes im trockenen Wasserstoffstrom vorsichtig bei langsam gesteigerter Temperatur erhitzte, bis die Reduktion vollendet war. Das zurückbleibende metallische Osmiumpulver konnte direkt als solches gewogen werden, während man die entwickelten Chlorwasserstoffdämpfe in überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge auffing, welche sich in einer VOLHARDschen

Vorlage befand und gegen die Kohlensäure der Luft geschützt war. Durch Ermittelung der zur Absorption verbrauchten Cubiccentimeter Kalilauge liefs sich die abgegebene Menge Chlorwasserstoff und daraus der Chlorgehalt berechnen. Über eine eigentümliche Nebenerscheinung während der Reduktion wird im folgenden kurz die Rede sein. Mit einer anderen Substanzmenge wurde eine direkte Wasserbestimmung durch vorsichtiges Erhitzen des trockenen Salzes im Kohlensäurestrom und Auffangen des abgegebenen Wassers im Chlorcalciumrohr ausgeführt:

Abgewogenes Salz 0.2163 g.

Gefunden in Grammen	in Prozenten
Wasser = 0.0366	16.92.

Es stimmt diese Zahl genügend mit den aus der Differenz für Wasser gefundenen Werten überein, wodurch die Abwesenheit molekularen Sauerstoffs in dem untersuchten Salz erwiesen ist.

Da die Existenz eines Salzes Os_2Cl_7 theoretisch unmöglich ist, lag die Vermutung nahe, dafs man es mit einem molekularen Gemenge von $OsCl_4$ und $OsCl_3$ zu thun haben könne. Diese Annahme fand ihre Bestätigung in dem Verhalten der alkoholischen Lösung des Körpers gegen Chlorkali. Auf Zusatz dieses Reagens bildete sich sofort ein krystallinischer Niederschlag, der aus schönen roten Oktaedern und Würfeln bestand; es war das schon bekannte komplexe Salz K_2OsCl_6, wie schon das Aussehen und das ganze chemische Verhalten zeigte, sowie durch die Analyse bewiesen ward:

Gefunden	für K_2OsCl_6	Berechnet
Os = 42.11 %		Os = 42.19 %
Cl_4 = 31.47		Cl_4 = 31.45
K_2 = 17.50		K_2 = 17.28
91.08 %		
Diff. Cl_2 8.92		Cl_2 = 9.08
100.00 %		100.00 %

Es war damit nicht nur das thatsächliche Vorhandensein von $OsCl_4$ in der untersuchten Lösung nachgewiesen, sondern auch der Weg gegeben, dasselbe von den daneben zugezogenen Chloriden zu trennen. Man liefs deshalb das alkoholische Filtrat vom Kaliumosmiumchlorid abermals im Vakuum über Schwefelsäure zur vollständigen Trockenheit verdunsten. Nach längerer Zeit war ein dunkelgrünes Salz in undeutlichen Krystallen ausgeschieden, das zur Analyse benutzt ward. Man bestimmte das Wasser wie gewöhnlich

durch Erhitzen im Kohlensäurestrom, reduzierte dann im Wasserstoffstrom, bestimmte die dadurch entstandene Salzsäure und wog das rückständige Osmium. Dasselbe enthielt kein überschüssiges Chlorkalium, es war gerade nur mit der zur Ausfällung nötigen Menge Chlorkalium versetzt worden. Sollte ein Überschuſs angewandt worden sein, so muſs derselbe vor dem Wägen des Osmiums gänzlich ausgewaschen werden. Die Bestimmung ergab als Zusammensetzung für das Salz $OsCl_3 + 3H_2O$.

Angewandte Substanz 0.1392 g.

	Gefunden in Grammen	in Prozenten
Osmium	= 0.0770	55.30
Chlor	= 0.0428	30.78
Wasser	= 0.0195	14.00
		100.08 %

Berechnet für $OsCl_3.3H_2O$
Osmium = 55.22%, Chlor = 30.86%, Wasser = 13.92 %.

Bei der Reduktion der Osmiumchloride trat stets eine eigentümliche Erscheinung ein, die in keinem Falle zu vermeiden war, und die der Erklärung bedarf. Auch wenn das Röhrensystem vollkommen mit trockenem Wasserstoff angefüllt war, bildete sich beim Erhitzen der Verbindung neben Wasser und Chlorwasserstoff stets ein ganz geringer gelblichweiſser Anflug, doch in so minimaler Quantität, daſs die Genauigkeit der Bestimmungen nicht beeinträchtigt ward. Wie man sehen wird, trat ein analoger Vorgang bei gleicher Behandlung der später beschriebenen Bromide und Jodide in verstärktem Maſse auf, so daſs dort der Wert der Analysen beeinfluſst ward. Wir vermuteten zunächst, der beobachtete Anflug sei nichts weiter, als eine Spur Salmiak, bezw. Bromammonium und Jodammonium, aber in keinem Falle lieſs sich durch Nesslers Reagens Ammoniak nachweisen. Es wurde also der Anflug von mehreren Analysen gesammelt; aus zwei Bestimmungen erhielt man nur 0.0001 g dieses weiſslichen Sublimates, so daſs man sich auf qualitative Prüfung beschränken muſste. Dieselbe ergab mit Sicherheit das Vorhandensein nicht nur von Chlor, sondern auch von Osmium in der Substanz. Auch Claus[1] hat beobachtet, daſs sich beim Erhitzen von Osmium in nicht ganz trockenem Chlor unter anderem auch ein gelblich-weiſses Sublimat bildet, vielleicht der gleiche Körper, wie der vorliegende. Leider konnte wegen der äuſserst geringen

---

[1] *Bull. de l'Acad. d. sc. de St. Petersbourg* **6**, 150.

Ausbeute und der Kostbarkeit der Muttersubstanz das weifse Sublimat nicht in einigermafsen bedeutenderer Menge erhalten werden, die zur quantitativen Untersuchung genügt hätte.

Bedenkt man aber, dafs beim Erhitzen des Hydroxydes H_2OsO_4 in einer trockenen luftfreien Wasserstoff-Atmosphäre durch Einwirkung mehrerer Moleküle aufeinander stets geringe Mengen von Überosmiumsäure gebildet werden, so tritt die Vermutung nahe, dafs ganz analoge Reaktionen bei gleicher Behandlung der Osmiumhalogene eintreten. Nach dieser Annahme würde durch Einwirkung mehrerer Moleküle Os_2Cl_7 aufeinander spurenweise $OsCl_8$ gebildet werden, und das beobachtete weifsliche Sublimat wäre ein der Überosmiumsäure entsprechendes Chlorid. Die Existenz einer solchen Verbindung ist theoretisch wahrscheinlich, und auch die gelblich-weifse Farbe scheint auf diese Zusammensetzung hinzudeuten. Denn alle den schwarzen oder braunen Osmiumoxyden entsprechenden Chloride sind ebenfalls dunkel gefärbt; der wachsgelben Überosmiumsäure würde aber mutmafslich auch ein hellfarbiges Chlorid entsprechen.

Da Verbindungen von Osmium mit Brom mit Sicherheit noch nicht bekannt sind, wurden verschiedene Versuche zur Darstellung von Osmiumbromiden angestellt. Als metallisches Osmiumpulver in einem trockenen Kohlensäurestrom, der mit Bromdämpfen gesättigt war, erhitzt wurde, fand keine Einwirkung statt. Da man hoffte, dafs vielleicht ein Doppelsalz von Osmiumbromid und Bromkali leichter entstehen könne, wurde das Osmiumpulver mit geringen Mengen reinen trockenen Bromkaliums innig gemengt und in gleicher Weise der Wirkung von Bromdämpfen ausgesetzt; aber auch hier trat keine Reaktion ein. Die freie Osmiumsäure H_2OsO_4 lieferte bei gleicher Behandlungsweise neben viel leicht flüchtiger Überosmiumsäure eine Spur eines schwerer flüchtigen dunkelbraunen Sublimates, doch war die Ausbeute so gering, dafs auf eine quantitative Analyse verzichtet werden mufste. Der Körper löste sich in Wasser mit brauner Farbe, doch war die Lösung nicht beständig und zersetzte sich nach kurzer Zeit unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Qualitativ liefs sich in dem Sublimat sowohl Osmium wie nach Vertreibung desselben durch Abdampfen mit Salpetersäure und Silbernitrat Brom nachweisen.

Nachdem somit die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Osmiu
bromiden erwiesen war, wurde versucht, zu solchen Verbindun
auf nassem Wege zu gelangen. Die freie Osmiumsäure H_2O
verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure ähnlich wie gegen S
säure; bei längerer Behandlung in der Wärme ist sie auch in die
Säure vollständig löslich; demgemäfs wurden gröfsere Substa
mengen mit wässeriger Bromwasserstoffsäure im Überschufs üb
gossen, zur Verhütung der Bildung von Überosmiumsäure mit Alko
versetzt und am Rückflufskühler während 48 Stunden gekoc
Innerhalb dieser Zeit war sicher alles Osmium in Lösung gegang
es resultierte eine klare Lösung von dunkelrotbrauner Farbe,
in der Kälte ganz unzersetzt beständig ist.

Versucht man aber die Lösung durch Erwärmen auf dem Wass
bade zu konzentrieren, so tritt eine teilweise Zersetzung ein un
Bildung eines schwarzen Niederschlages; derselbe enthielt Osmiu
Brom und Sauerstoff, war also ein Oxybromid, jedoch zeigte er ke
konstante Zusammensetzung.

Um deshalb sicher zu konstatieren, als welche Verbindung
Osmium in der braunen bromwasserstoffsauren Lösung enthalt
war, mufste man die Lösung im Vakuum über Schwefelsä
zum Auskrystallisieren stehen lassen; zur Absorption des
gegebenen überschüssigen Bromwasserstoffs befanden sich aufs
dem reichliche Mengen Ätzkali unter der Glocke. Trotz häufig
Evakuierens und häufiger Erneuerung der Schwefelsäure w
völlige Trockenheit erst nach Wochen erreicht; solange fern
noch geringe Feuchtigkeitsmengen vorhanden sind, hält das S
auch freien Bromwasserstoff mit grofser Hartnäckigkeit zurü
Nach erreichter Trockenheit wurde das gewonnene Bromid vorsich
von den Schalenwänden gelöst, mit einem Platinspaten möglic
zerstofsen und in einem offenen Wägeröhrchen bis zur Gewich
konstanz über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Das so gewonne
trockene Osmiumbromid ist sehr hygroskopisch und besteht a
kleinen prismatischen Krystallen, anscheinend des rhombisch
Systems, deren Form wegen der grofsen Zerfliefslichkeit nicht gen
bestimmt werden konnte. Das Salz ist von dunkelrotbrauner Far
besitzt schönen Metallglanz und ist im trockenen Zustand recht b
ständig; in Wasser und Alkohol löst es sich leicht ohne Zersetzu
und läfst sich aus diesen Lösungen wieder krystallisiert erhalten.

Zur Analyse wurden abgewogene Portionen des Salzes zunäc
im trockenen Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt; das abgegebe

Krystallwasser fing man zur Wägung in Chlorcalciumröhren auf. Hierauf wurde der Kohlensäurestrom durch einen Strom von trockenem Wasserstoff ersetzt, und nach völligem Vertreiben der Kohlensäure erhitzte man vorsichtig, während der entstehende Bromwasserstoff in 1/10 Normal-Kalilauge aufgefangen ward. Hierbei wurde der gröfste Teil des vorhandenen Osmiums zu Metall reduziert, aber stets bildete sich auch als leichter Anflug ein helles, fast wachsfarbenes Sublimat. War die Menge dieses Anfluges auch nur so gering, dafs eine quantitative Bestimmung seiner Bestandteile unmöglich war, so genügte sie doch, die Genauigkeit der Analyse wesentlich zu beeinträchtigen; qualitativ liefs sich in dem hellen Sublimat sowohl Osmium wie Brom nachweisen. Aus diesen Gründen führten mehrere derartige Analysen neben der genauen Ermittelung des Krystallwassers nur zu dem Resultat, dafs der untersuchte Körper etwa 31 % Osmium enthielt.

Da man beobachtet hatte, dafs nach Austreibung des Krystallwassers im Kohlensäurestrom bei nochmaligem Erwärmen im trockenen Wasserstoffstrom keine Spur Wasser entstand, war erwiesen, dafs die Substanz keinen Sauerstoff enthielt, also kein Oxybromid war. Es konnte deshalb das Osmium auch indirekt bestimmt werden. Nachdem der Wassergehalt auf obige Weise ermittelt worden war, dampfte man den trockenen Rückstand wiederholt mit stark salpetersaurer Silbernitratlösung ein, bis auch die letzten Spuren Osmium als Überosmiumsäure verflüchtigt waren. Nach dem Verdünnen wurde das entstandene Silberbromid abfiltriert, gewaschen, getrocknet und nach vorsichtigem Schmelzen gewogen.

Die Differenz konnte nur Osmium sein und wurde als solches in Rechnung gezogen. Die hiernach ausgeführten Analysen ergaben ein Verhältnis von Os:Br:H_2O wie 2:9:6.

I. Angewandte Substanz 0.2935 g

Gefunden in Grammen		in Prozenten
Wasser	= 0.0266	9.06 %
Brom	= 0.1750	59.63 %
Differenz Osmium	= 0.0919	31.31 %
		100.00 %

II. Angewandte Substanz 0.2660 g

Gefunden in Grammen		in Prozenten
Wasser	= 0.0240	9.02 %
Brom	= 0.1585	59.57 %
Differenz Osmium	= 0.0835	31.41 %
		100.00 %



Berechnet für $Os_2Br_9.6H_2O$.
Wasser = 8.93% Brom = 59.55% Osmium = 31.52%.

Es ist nach diesem analytischen Resultate sicher anzunehmen, dafs ein Gemenge mehrerer wasserhaltiger Verbindungen von Osmium und Brom vorlag, etwa ein Gemenge von $OsBr_3$ und $OsBr_6$.

Doch ist eine Trennung, z. B. durch Fällung des einen Bestandteiles mit Bromkali als schwer lösliches Doppelsalz, bis jetzt nicht erreicht worden. Weitere Versuche zur Zerlegung des vorliegenden Körpers in verschiedene einfache Osmiumbromide sind z. Zt. noch nicht abgeschlossen.

Unterbricht man vorzeitig die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Oxydhyrat H_2OsO_4, bevor vollständige Lösung stattgefunden hat, und untersucht den noch vorhandenen, geringen ungelösten Rückstand, so findet man, dafs derselbe nicht aus unangegriffenem Hydroxyd besteht, sondern ein Oxybromid bildet. Die Analyse des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages, der getrocknet von schwarzer Farbe mit deutlichem Kupferglanz und nicht hygroskopisch war, durch vorsichtige Reduktion im Wasserstoffstrom ergab 72.9% Osmium, 12.04% Brom und 6.06% Sauerstoff.

Aus diesen Zahlen läfst sich jedoch keine einfache Formel berechnen.

Eine Verbindung von Osmium und Jod ist bis jetzt überhaupt noch nicht erhalten worden, und es scheint die Neigung des Osmiums, Jodide zu bilden, nur eine sehr geringe zu sein. Trotzdem wurden verschiedene Versuche zur Gewinnung von Osmiumjodverbindungen unternommen, und zwar zunächst auf trockenem Wege.

Leitet man trockene warme Joddämpfe im Kohlensäurestrom über erhitztes Osmiumpulver, so tritt nicht die geringste Reaktion ein; auch ein inniges Gemenge von festem Jod und Osmiumpulver im trockenen Kohlensäurestrom erhitzt, läfst nur das freie Jod sublimieren, und nicht etwa ein Osmiumjodid. Auch durch Zusatz von reinem Jodkalium, der vielleicht die Bildung leichter existenzfähiger Doppeljodide befördern könnte, kommt man dem Ziele nicht näher. Alles Gesagte gilt auch, wenn man das metallische Osmium durch das reaktionsfähige Hydroxyd H_2OsO_4 ersetzt. Selbst als Osmiumpulver oder jenes Oxydhydrat, mit trockenem festen Jod

gemengt, in eingeschmolzenen Röhren im Schiefsofen erhitzt ward, wobei man die Temperatur schliefslich auf 260° steigerte, trat keine Vereinigung von Osmium mit Jod ein.

Da sich nun die oben beschriebene freie Osmiumsäure H_2OsO_4 namentlich durch grofse Säurelöslichkeit auszeichnete, wurde versucht, auf nassem Wege ein Osmiumjodid zu erhalten. Es wurden deshalb gröfsere Mengen der reinen Substanz 48 Stunden lang auf dem Wasserbade mit ziemlich konzentrierter Jodwasserstoffsäure am Rückflufskühler erhitzt, wobei ein Alkoholzusatz jeder Oxydation vorbeugte. Langsam trat Lösung ein, die nach obiger Zeitdauer eine vollständige war; es resultierte eine völlig klare, tief braun mit einem Stich in grün gefärbte Lösung, die in der Kälte sehr beständig war. Beim Einengen auf dem Wasserbade aber ward sie sehr rasch unter Bildung eines starken schwarzen Niederschlages und Entwickelung von Jodwasserstoffdämpfen zersetzt. Man liefs deshalb die kalte Lösung über Schwefelsäure und reichlichen Mengen von Ätzkali eintrocknen. Auch hier zeigte sich die Erscheinung, dafs bei Gegenwart geringer Wassermengen auch hartnäckig Jodwasserstoffsäure festgehalten ward. Diese bei allen Osmiumhalogenverbindungen gemachte Beobachtung, sowie der Umstand, dafs beim Versetzen mit $AgNO_3$ nicht alles Chlor als Chlorsilber, sondern zum Teil als Silber-Osmium und chlorhaltiger schwarzer Niederschlag ausfällt (ein ähnliches Verhalten hat FRAENKEL[1] bei Palladium beobachtet), scheinen auf die Existenz von Osmiumhalogenwasserstoffsäuren hinzudeuten, ähnlich der bekannten H_2PtCl_6; doch war es natürlich in keinem Falle auf oben beschriebene Weise möglich, den Zeitpunkt der Bildung solcher Verbindungen und der völligen Entfernung der überschüssigen Säure zu erkennen. Nach völligem Trocknen des Salzes löste man es vorsichtig von den Schalenwänden, zerkleinerte es möglichst und liefs es abermals über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz stehen. Diese war erst nach etwa zehn Wochen erreicht, eine Folge der geringen Mengen bei der Darstellung entstandenen freien Jodes, das sich nur sehr langsam verflüchtigte.

Im trockenen Zustand bildet das so gewonnene Osmiumjodid deutliche Rhomboeder von violettschwarzer Farbe und starkem Metallglanz; dieselben sind stark hygroskopisch und, wenn erst feucht, aufserordentlich zerfliefslich. In Wasser und Alkohol lösen sie sich

---

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 228, 229.

leicht zu einer kalt beständigen, in der Wärme sehr unbeständigen rotbraunen Lösung.

Die genaue Analyse des vorliegenden Körpers bot Schwierigkeiten dar. Als man nämlich versuchte, das abgewogene Salz wie gewöhnlich im trockenen Wasserstoffstrom zu reduzieren und die gebildete jodhaltige Jodwasserstoffsäure in $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge aufzufangen, zeigte sich zunächst, dass die Reduktion auch bei hoher Temperatur keine vollständige war. Bei noch gesteigerten Wärmegraden trat jedesmal unter Erglühen der ganzen Masse und reichlicher Jodabgabe eine abermalige heftige Reaktion ein, wobei ein Zerstäuben des reduzierten feinverteilten Osmiums unvermeidlich war. Aufserdem bildeten sich auch hier geringe Mengen eines wachsgelben sehr flüchtigen Sublimates, das die Genauigkeit der Analyse beeinflussen mufste. Denn, war es auch zu wenig, um für sich einer quantitativen Analyse unterzogen zu werden, so liefsen sich doch qualitativ sowohl Osmium als verhältnismäfsig reichliche Mengen Jod in ihm nachweisen.

Aus allen diesen Gründen mufste ein anderer analytischer Gang gewählt werden. Nachdem man durch vorsichtiges Erhitzen des getrockneten Salzes im trockenen Kohlensäurestrom, wobei nicht die geringste Wasserbildung auftrat, die Abwesenheit von Krystallwasser festgestellt hatte, ersetzte man die Kohlensäure durch eine trockene Wasserstoffatmosphäre. Bei vorsichtigem Erhitzen entstand Jodwasserstoff ohne Nebelbildung und ohne dafs sich ein Anflug von Feuchtigkeit am Rohre ansetzte; es war somit auch die Abwesenheit von Sauerstoff im untersuchten Körper bewiesen. Demnach konnte derselbe nur aus Jod und Osmium bestehen, und man beschränkte sich daher auf die Bestimmung des ersteren, während der Gehalt an Osmium aus der Differenz berechnet ward. Zu dem Zwecke wurden abgewogene Substanzmengen wiederholt mit salpetersaurer Silbernitratlösung eingedampft, bis das Osmium quantitativ als Überosmiumsäure verflüchtigt war; das rückständige Jodsilber ward nach dem Verdünnen abfiltriert, getrocknet, geschmolzen und gewogen. Zwei so ausgeführte Analysen ergaben als Zusammensetzung für das vorliegende Osmiumjodid die Formel OsJ_4.

I. Angewandte Substanz 0.2620 g

Gefunden in Grammen	in Prozenten
Jodsilber 0.3528 g	
entsprechend Jod = 0.1906	72.75 %
Differenz Osmium = 0.0714	27.25 %
	100.00 %

II. Angewandte Substanz 0.3028 g

Gefunden in Grammen	in Prozenten
Jodsilber 0.4078 g	
entsprechend Jod = 0.2204	72.76 %
Differenz Osmium = 0.0824	27.24 %
	100.00 %

Berechnet für OsJ_4.
Jod = 27.27 %, Osmium = 72.73 %.

Beim Erhitzen einer alkoholwässerigen Lösung des Osmiumjodids OsJ_4 zersetzt sich dieselbe rasch unter Ausscheidung eines schwarzen pulverigen Niederschlages. Nach dem Auswaschen und Trocknen zeigte er geringen Kupferglanz; er erwies sich als jodosmium- und sauerstoffhaltig, war also offenbar ein Oxyjodid. Leider konnte, da beim Erhitzen im Wasserstoffstrom die gleichen Erscheinungen wie oben auftraten und die Jodbestimmung allein nicht genügte, die Zusammensetzung des Körpers bis jetzt nicht genau ermittelt werden; der Jodgehalt betrug 54.04 %.

Nachdem man die Einwirkung von Chlorwasserstoff, Bromwasser- und Jodwasserstoff auf die freie Osmiumsäure H_2OsO_4 studiert hatte, war es von Interesse, diesen Körper auch dem Einflufs von Blausäure und Fluorwasserstoff auszusetzen. Die Möglichkeit war da, auf diesem Wege auch zu Cyaniden und Fluoriden des Osmiums zu gelangen.

Man kochte deshalb das Hydroxyd mehrere Tage lang am Rückflufskühler mit möglichst konzentrierter Cyanwasserstoffsäure, die mit Alkohol versetzt war, aber auch bei dauernder Einwirkung ging nichts in Lösung. Der abfiltrierte, gewaschene Rückstand war sich äufserlich gleich geblieben und enthielt kein Cyan, sein Sauerstoffgehalt wurde nicht ermittelt, doch ist eine stattgefundene Reduktion zu OsO_2 wahrscheinlich.

Auch nach tagelanger Einwirkung von alkoholhaltiger, reiner Flufssäure in der Wärme auf das Oxydhydrat in einer Platinretorte und am Kühler, dessen inneres Rohr aus Platin bestand, hatte sich nichts gelöst, und der Rückstand war scheinbar unverändert. Nach dem Auswaschen und Trocknen aber war derselbe, wie eine Probe erwies, noch fluorhaltig. Man versuchte deshalb, die Subtanz wie gewöhnlich im Wasserstoffstrom zu reduzieren, wobei man ein Platinschiffchen und als Erhitzungsrohr ein Platinrohr benutzte. Es trat

hierbei die Bildung von Wasser und Fluorwasserstoff auf, wodurch sichergestellt ward, dafs ein Osmiumoxyfluorid vorlag. Aber leider ergab die Wägung des aufgefangenen Wassers und Bestimmung der absorbierten Flufssäure unbrauchbare Werte, wohl wegen der angreifenden Wirkung der Flufssäure auf die Absorptionsgefäfse. Der Gehalt des untersuchten schwarzen Osmium-Oxyfluorides an Osmium betrug 46.36 %.

Die im obigen beschriebenen Untersuchungen über das Osmium werfen einiges interessante Licht auf den natürlichen Charakter dieses Elementes. Seine beständigste, aus allen Osmiumverbindungen am leichtesten entstehende Verbindung ist die Überosmiumsäure OsO_4, ein Körper von stark sauren Eigenschaften. Mit dem Sauerstoffgehalt sinkt aber der saure Charakter der Osmiumoxyde sehr schnell; während bei den niederen Oxyden OsO_2, Os_2O_3 keine Spur eines sauren Charakters mehr vorhanden ist, verhält sich das Hydroxyd H_2OsO_4 noch wie eine ausgesprochene, wenn auch schwache Säure. Ihre Alkalisalze sind leicht darstellbar und in trockenem festen Zustande recht beständig; aber, wie gezeigt wurde, kann unter gewissen Umständen schon Wasser allein eine Zerlegung des Salzes in Base und freie Säure hervorrufen. Der Charakter einer solchen ist in dem Oxydhydrat H_2OsO_4 deutlich ausgeprägt: sie entwickelt aus Soda Kohlensäure und setzt aus Schwefelalkalien Schwefelwasserstoff in Freiheit. Die letztere Erscheinung deutet auf die Fähigkeit des Osmiums hin, in der gleichen Wertigkeitsstufe auch Salze einer Sulfosäure bilden zu können, die aber, wenn überhaupt unzersetzt zu gewinnen, offenbar weit unbeständiger sind, als die Sauerstoffsalze. Die oben gegebene Darstellungsweise der freien Osmiumsäure ist ferner ein abermaliges wertvolles Beispiel für die Analogie mit dem Ruthen; denn auch aus ruthensaurem Kali entsteht unter gewissen Bedingungen nur durch Einwirkung von Wasser die freie wasserhaltige Säure.

Gegen Halogenwasserstoffsäure zeigt die freie Osmiumsäure mit dem wachsenden Atomgewicht des Halogens ein ganz regelmäfsiges Verhalten. Die Neigung, bei Wasserbadtemperatur Oxyhalogenide zu bilden, ist bei Einwirkung von Fluorwasserstoff am gröfsten und sinkt in regelmäfsiger Weise von Chlorwasserstoff zu Bromwasserstoff zu Jodwasserstoff. Andererseits ist die Fähigkeit, in saurer Lösung neutrale Salze zu liefern, bei Anwendung von Jodwasserstoff

am gröfsten Das Oxydhydrat geht schon auf dem Wasserbade leicht völlig in das Salz OsJ_4 über, während bei Bromwasserstoff und mehr noch bei Chlorwasserstoff gesteigerte Temperatur und andauerndes Sieden zur quantitativen Überführung in neutrale Salze nötig ist; Flufssäure liefert ein solches überhaupt nicht mehr. Die Beständigkeit der einmal gebildeten Osmium-Halogenide nimmt aber wieder mit steigendem Atomgewicht des Halogens regelmäfsig ab. Das Jodid wird schon bei mäfsiger Wärme rasch und leicht durch Wasser unter Ausfallen eines schwarzen Niederschlages zersetzt, während der analoge Zerfall langsamer beim Bromid, und noch schwerer beim Chlorid stattfindet. Cyanhaltige Osmiumverbindungen scheinen auf diesem Wege nicht darstellbar zu sein. Schliefslich bietet auch die Beständigkeit wasserhaltiger krystallisierter Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen des Osmiums, wie sie bei obigen Untersuchungen gewonnen wurden, sowie die wahrscheinliche Existenz von Osmiumhalogenwasserstoffsäuren eine bemerkenswerte Analogie mit dem Verhalten mancher anderen Platinmetalle.

Chemisches Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bemerkungen über Silber.

Von

M. Carey Lea.[1]

Einwirkung von Ammoniak. Man nimmt an, daſs wässeriges Ammoniak ohne Einwirkung auf normales Silber ist, aber dem ist nicht so: unter günstigen Bedingungen wird Silber allmählich von diesem Lösungsmittel aufgenommen.

Die ersten Versuche wurden mit einem Silber angestellt, das aus dem Nitrat durch Einwirkung von Natronlauge und Milchzucker reduziert worden war. Das Silber wurde sehr sorgfältig von jeder möglichen Spur an Oxyd gereinigt. Wenn man es einige Stunden lang mit Ammoniak in Berührung brachte, wurde Silber aufgenommen. Seine Gegenwart konnte nachgewiesen werden entweder durch Schwefelammonium, oder durch Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salzsäure und darauffolgendes Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure; eine dichte Wolke von Chlorsilber bildet sich, und man kann dieses Resultat beliebig oft erhalten, wenn man nacheinander stets auf dieselbe Silbermenge Ammoniak einwirken läſst.

Eine ähnliche Reaktion wurde erhalten mit einem Silber, das aus dem Chlorid durch Cadmium und Salzsäure reduziert worden war, wobei man später jede Spur von Cadmium entfernte. Auf diesem Wege reduziertes Silber kann möglicherweise Spuren an Chlorid enthalten. Dieselben wurden entfernt durch Übergieſsen des Silbers mit starkem Ammoniak, Stehenlassen über Nacht und vollständiges Auswaschen. Dies wurde fünfmal wiederholt. Von diesem Silber nahm Ammoniak bei 24stündiger Berührung stets genug auf, um nach obiger Behandlungsweise eine dichte weiſse Wolke zu liefern.

Portionen von Lösungen, die auf letzterwähnte Weise gewonnen waren, wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und hinterlieſsen bräunlich-schwarze Häutchen. Dieselben waren nicht

---

[1] Nach dem Manuskript deutsch von Hermann Moraht.

explosiv und bestanden deshalb nicht aus Silberamin: sie gaben eine verhältnismäfsig grofse Menge an Silber an Essigsäure ab, wobei sie nur wenig metallisches Silber zurückliefsen. Demgemäfs löst Ammoniak das Silber nicht als Metall auf, sondern als Oxyd. Das Vorhandensein von etwas metallischem Silber in dem durch Eindampfen zurückgebliebenen Rückstand rührte wahrscheinlich von geringen Spuren oxydierbarer organischer Masse her, die das Ammoniak enthielt. Diese Anschauung wurde bestätigt durch die Thatsache, dafs die Lösung beim Erhitzen eine durchsichtig rote Farbe annahm.

Demgemäfs scheint Silber bei Gegenwart von Ammoniak Tendenz zur Oxydation zu besitzen, denn, wenn man das Silber in ein Fläschchen mit luftdicht schliefsendem Stopfen brachte, indem man das Fläschchen etwa halbvoll füllte, dann vollständig mit Ammoniakflüssigkeit anfüllte und dicht verschlofs, so fand man, dafs in 24 Stunden nur eine Spur von Silber aufgenommen wurde. Brachte man andererseits das Silber in ein flaches Bassin und befeuchtete es völlig mit Ammoniak, so wurde in fünf Minuten mehr Silber aufgenommen, als im vorhergehenden Falle in 24 Stunden.

Diese, die Oxydation fördernde Wirkung des Ammoniaks erinnert an dessen Verhalten gegen Kobaltosalze und gegen Kupfer. Es ist dies wahrscheinlich der einzige Fall, in dem Silber bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure. Im allgemeinen nimmt an, dafs Silber in kalter verdünnter Schwefelsäure unlöslich ist. Fast jede Silberart ist, wenn man für feine Verteilung Sorge trägt, in geringem Grade in Schwefelsäure löslich, die mit der vier- und fünffachen Wassermenge verdünnt ist. Mit verdünnterer Säure wirken verschiedene Silbervarietäten sehr verschieden. Die am leichtesten angegriffene ist jene, welche durch Reduktion des Oxydes mit Alkalilauge und Milchzucker erhalten wurde; hiervon wird eine deutliche Spur durch eine mit hundert Volumina Wasser verdünnte Schwefelsäure gelöst. Von dem aus dem Chlorid durch Cadmium reduzierten Silber nimmt diese sehr verdünnte Säure nichts auf.

Salpetersäure vom spez. Gew. 1.40, die auf das zehnfache Volumen verdünnt war und eine Stunde lang mit fein verteiltem Silber stehen gelassen wurde, nahm nur höchst geringe Mengen auf.

Salzsäure vom spez. Gew. 1.20 war gänzlich ohne Einwirkung. Das Silber, das mit Wasser gut ausgekocht war, um jede Säurespur zu entfernen, löst sich vollständig in Salpetersäure auf.

Essigsäure ist ohne Einwirkung auf metallisches Silber.

Verschiedene Reaktionen des normalen Silbers.

Normales metallisches Silber entzieht sogar in sehr fein verteiltem Zustande auch nicht die geringste Spur Salpetersäure dem völlig neutralen Kupfernitrat, das durch Wechselwirkung von reinem Kupfersulfat und Baryumnitrat erhalten war. Nach 15stündiger Berührung war keine Spur von Silber gelöst.

Doch reduziert Silber leicht Kupferchlorid unter Bildung von purpurrotem Photochlorid. Ist das Kupfersalz in geringem Überschufs vorhanden, so wird das Silber so völlig aufgebraucht, dafs Salpetersäure auch nicht eine Spur davon dem purpurroten Photochlorid entzieht.

Metallisches Quecksilber reduziert Silbernitrat augenblicklich; aus ätzendem Sublimat nimmt metallisches Silber jedoch Chlor auf. Der Niederschlag enthält Kalomel und schwärzt sich mit Ammoniak.

Fein verteiltes Silber reduziert langsam eine neutrale Lösung von Kaliumpermanganat.

Wie bekannt, wird Silbernitrat durch Ferrosulfat oder Ferroammonsulfat reduziert, wobei das Eisen zugleich oxydiert wird und das Silber die graue metallische Form annimmt. Andererseits reduziert Silberpulver schnell eine neutrale Lösung von Ferrisulfat. Eine Lösung von Eisenalaun löst metallisches Silber ohne Unterstützung durch Wärme leicht auf;[1] nach wenigen Sekunden ruft die Lösung mit Ferricyankalium eine blaue Farbe hervor, und wenn der Eisenalaun im Überschufs vorhanden ist, wird alles Silber gelöst. Früher wurde festgestellt, dafs die Reaktionen zwischen Silbersalzen einerseits und Eisensalzen andererseits bis zu einem gewissen Grade umkehrbar sind, und die eben beschriebenen Beobachtungen setzen die Sache in ein einigermafsen klareres Licht. In der Absicht festzustellen, ob Ferrosulfat sich vollständig durch Silberoxyd oxydieren liefse, wurde ein Teil der Eisenoxydullösung so lange mit Oxydmengen nach und nach behandelt, bis das Oxyd nicht weiter angegriffen wurde. War jedoch dieser Zustand erreicht, so enthielt die Lösung auch weiter keine Spur von Eisen mehr, dessen Gesamtmenge mit dem Silber in Verbindung getreten war. Diese Verbindung ist vollkommen schwarz und wird wahrscheinlich aus dem Körper bestanden haben, den H. Rose als $Ag_4O.2FeO.Fe_2O_3$ beschrieben und auf demselben Wege gewonnen hat.

[1] Die Angabe in der neuen *Encyclopédie Chimique*, dafs Erwärmen nötig ist, und dafs das Metall sich beim Erkalten wieder ausscheidet (8, Heft 15, 248) scheint unrichtig zu sein.

Bringt man Eisenammoniakalaun mit fein verteiltem Silber in beträchtlichem Überschufs in einem dicht verschlossenen Fläschchen in Berührung, so nimmt die Lösung, nachdem sie wenige Tage unter häufigem Umschütteln gestanden, eine tief-rote Farbe an. Dieselbe kann eine Woche lang oder mehr anhalten. Dann entfärbt sich die Lösung und wird grünlich, enthält jedoch noch reichliche Mengen an Ferrisalz. Demgemäfs scheint es, dafs, obwohl Silber eine kräftig reduzierende Wirkung auf Ferrisalze ausübt, die Einwirkung selbst beschränkt ist und lange vordem aufhört, ehe völlige Reduktion bewirkt ist; denn nach wochenlanger Berührung im verschlossenen Fläschchen kann man zahlreiche Anzeichen für die Gegenwart von Ferrisalz finden, obwohl Silber in grofsem Überschufs zugegen gewesen war.

Bemerkungen über Silberchlorid.

Von

M. Carey Lea.[1]

Einige Versuche, welche J. J. Acworth[2] auf Anregung von E. Wiedemann anstellte, zeigten, dafs Chlorsilber durch Erhitzen auf eine Temperatur von 220° in eine Modifikation übergeht, welche unempfindlich gegen Licht war.

Ich denke mir, dafs diese Veränderung vielleicht von dem vollständigen Verjagen von Feuchtigkeit herrührt. Abney zeigte durch einen wohlbekannten Versuch, dafs Chlorsilber, wenn man es vollkommen trocken im Vacuum in einem Glasrohr dem Lichte aussetzte, durch dasselbe gänzlich unangegriffen blieb; doch habe ich gezeigt, dafs, wenn man geschmolzenes Silberchlorid in Petroleum gofs und es ins Sonnenlicht setzte, ohne es aus der Flüssigkeit zu entfernen, es augenblicklich dunkel wurde.

Diese drei Versuche zusammengenommen führen zu folgenden Schlüssen:

1. Chlorsilber, trocken und vollkommen isoliert, ist unempfindlich gegen Licht (Abneys Versuch).

2. Die Gegenwart atmosphärischer Luft stellt die Empfindlichkeit nicht wieder her, wenn das Chlorsilber bei 220° vollständig entwässert worden war (Acworths Versuch).

3. Die Gegenwart von Sauerstoff ist nicht nötig oder wichtig für das Dunkeln des Silberchlorids. Die Gegenwart von Feuchtigkeit ist nicht wesentlich; ihre Stelle kann durch eine andere Substanz eingenommen werden, die im stande ist, Chlor aufzunehmen. Das folgt aus meinem obenerwähnten Versuch.

Es ist unzweifelhaft, dafs Silberchlorid die letzten Spuren von Wasser mit grofser Hartnäckigkeit festhält. Ich habe häufig versucht, Chlorsilber in heifser Luft so zu trocknen, dafs es beim Schmelzen nichts weiter verlieren würde, aber niemals gelang dies ganz. Stets findet ein Verlust statt, der nach oberflächlicher

---

[1] Nach dem Manuskript deutsch von Hermann Moraht.

[2] *Wied. Referate* (1890), 518.

Schätzung etwa ein halbes Milligramm und mehr, bis nahezu ein Milligramm auf ein Gramm, beträgt. Ist das Wasser vollständig verjagt, so bleibt das Chlorsilber wahrscheinlich in einem unempfindlichen Zustande zurück. Das scheint ACWORTHS Versuch zu erweisen.

Solange Feuchtigkeit zugegen ist, spaltet sich das Molekül des Chlorsilbers leicht, nicht nur durch Einwirkung von Licht, sondern auch durch Anwendung irgend einer Form von Energie. Die Rolle, welche Feuchtigkeit bei Chlorreaktionen spielt, ist einigermafsen auffallend. Kürzlich wurde festgestellt, dafs absolut trockenes Chlor keine Einwirkung auf Kupferfeile ausübt. Sobald eine Spur von Feuchtigkeit hinzukommt, tritt eine energische Einwirkung ein.

Über die Formel des Chlorkalks.

Von

Dr. J. Mijers.

Herr Lunge hat mich besonders verpflichtet durch gütige Übersendung eines Separat-Abdruckes des von ihm verfafsten und in dieser Zeitschrift erschienenen Angriffes auf meine Arbeit.[1] Er hat mich dadurch in den Stand gesetzt, baldigst meine Bedenken gegen seine Einwendungen vorzubringen.

Es würde mich zu weit führen, wenn ich den Inhalt der wenigen Seiten, welche Herr Lunge meiner Arbeit widmet, auf den Fufs folgen würde. Ich werde mich demnach auf die Hauptsachen beschränken.

Ich habe, sagt Herr Lunge, drei Behauptungen aufgestellt, ohne dafür „auch nur den leisesten Versuch eines Beweises, geschweige denn einen solchen Beweis selbst" zu geben. Diese drei Sätze sind 1. der Chlorkalk ist nicht identisch mit der zuerst von Herrn Lunge erhaltenen bleichenden Verbindung; 2. dem Chlorkalk kommt die Formel $Cl_2 = Ca = (OH)_2$, der genannten „bleichenden Verbindung" die Formel $O = Ca = Cl_2$ (und nicht, wie Herr Lunge irrig schreibt, ClCaOCl) zu; 3. nur bei sehr niedriger Temperatur kann ein von Kalk freier Chlorkalk erhalten werden.

Hinsichtlich des dritten Satzes bemerkt Herr Lunge jedoch, „man könne indirekt ahnen, welcher Gedankengang mich darauf geführt haben möge". Vielleicht hat es anderen Lesern meiner Arbeit gleich eingeleuchtet, dafs dieser dritte Satz eine notwendige Folge der von mir ans Licht geförderten Thatsache ist, dafs der Chlorkalk schon bei relativ niederen Temperaturen eine beträchtliche Dissociation erleidet.

Es hat mich sehr gewundert, den zweiten Satz angegriffen zu sehen. Wenn doch etwas in meinem Aufsatz klar bewiesen ist, so ist es gewifs der Unterschied zwischen Chlorkalk und der Lungeschen „bleichenden Verbindung". Hat denn Herr Lunge übersehen, was teils mit stärkeren Buchstaben, teils kursiv auf Seite 82 angegeben

[1] *Rec. trav. chim.* **11**, 76.

ist: „Pourtant le produit gazeux ne contenait jamais, quelle que fut la température de l'expérience, de l'oxyde de chlore"; hat er übersehen, was unten auf derselben Seite zu lesen ist: „qu'il n'y a point d'oxygène dans le produit gazeux de décomposition." Ich glaube, daſs es jedem schwer fallen wird, die Identität zweier Verbindungen zu behaupten, welche so verschieden sich verhalten, wie der Chlorkalk und die „bleichende Verbindung". Ersterer liefert schon bei 70° C. Chlor, gemischt mit Cl_2O und Sauerstoff, und die Menge dieser beiden letzten Gase wächst mit der Temperatur, so daſs bei 150° C. der Sauerstoff anderthalbmal so groſses Volumen als das Chlor einnimmt. Und die „bleichende Verbindung" liefert niemals anderes als Chlor. Der Chlorkalk dissociiert noch normal bei 64° C., die andere bei keiner Temperatur. So erklärt sich, daſs der Chlorgeruch, den sie abgiebt, viel kräftiger ist, als der des Chlorkalks, während ihr wirksamer Chlorgehalt viel geringer ist.

Der Versuch des Herrn Lunge, das anormale Verhalten der „bleichenden Verbindung" bei der Dissociation zu erklären, muſs als völlig miſslungen angesehen werden. Er ist enthalten in dem folgenden Redesatz: „Da bei der betreffenden Verbindung gemäſs ihrer Darstellungsweise der im gewöhnlichen Chlorkalk unvermeidliche, wenn auch nur mechanisch beigemengte Überschuſs von Kalkhydrat fehlt, dessen Gegenwart doch wieder die Chlorgastension verringert, so muſs eben die Spannung in diesem Falle beim Erwärmen eine bedeutend höhere als bei gewöhnlichem Chlorkalk sein, und beim Erkalten vermag die geringe Menge des entstandenen Kalks, die von einem groſsen Überschusse von Chlorkalk (d. h. $CaOCl_2$) und Chlorcalcium eingehüllt ist, das Chlor nicht wieder ganz aufzunehmen." Wie man sieht, wird hier am Ende die von Goepner, wie ich meine, zuerst gegebene Einhüllungshypothese zur Hülfe gerufen, um zu erklären, daſs das beim Erwärmen der „bleichenden Verbindung" frei gewordene Chlor sich nicht mehr mit dem Kalk verbinden kann. Wie läſst es sich aber vorstellen, daſs das im nu bei der Dissociation der „bleichenden Verbindung" frei gewordene CaO gleich von den anderen Bestandteilen des Präparates so eingehüllt sein soll, daſs der Zutritt des Chlorgases beim Erkalten unmöglich geworden ist? Wie allgemein bekannt, hätte die Einhüllungshypothese erklären sollen, wie es möglich wäre, daſs das freie $Ca(OH)_2$ des Chlorkalks kein Chlor zu sich nimmt. Es soll nämlich von Chlorkalk und Chlorcalcium ganz eingehült und der Wirkung des Chlors entzogen sein. Und eben diesem eingehüllten,

dem Chlor unzugänglichen Calciumhydroxyd will Herr LUNGE die Aufgabe auferlegen, die Tension des Chlorgases bei der Dissociation des Chlorkalks zu verringern. Wie man sieht, wird die Einhüllungshypothese bald von ihm benutzt, bald vor die Thüre gesetzt.

Einen Versuch zur Erklärung des Unterschiedes in der Zusammensetzung der beim Erwärmen der beiden Substanzen auftretenden Gase hat Herr LUNGE sich erspart.

Ich komme jetzt zu der Hauptsache, d. h. das Aufrechterhalten der von mir gegebenen Formeln. Ich fange an zu gestehen, dafs mein Aufsatz zu kurz gefafst war. Ich habe mich in der mir fremden Sprache beim Notwendigsten beschränken wollen, und so habe ich weggelassen, was sich jetzt unentbehrlich gezeigt hat. Ich habe diese Lücke anderswo[1] auszufüllen gesucht und werde das auch jetzt hier thun. Zuvor mufs ich von der im *Recueil* veröffentlichten Untersuchung des Dissociationsvorganges hier mitteilen, dafs der Chlorkalk unter 70^{0} C normal dissociiert und nur Chlor abgiebt. Über und bei dieser Temperatur verhält er sich aber anders. Das abgespaltene Chlor enthält dann auch Sauerstoff und Cl_2O. Die von Herrn LUNGE zuerst aus $CaCl_2 + Cl_2O$ dargestellte „bleichende Verbindung" dissociiert immer anormal, spaltet aber bei 160^{0} C. nur Chlor ab.

Zuerst teile ich die Resultate der Versuche mit, angestellt, um die Menge des von dem trockenen Chlorstrome aus dem Kalke bei der Darstellung des Chlorkalks ausgetriebenen Wassers zu bestimmen. Die Trockenröhren waren mit $CaCl_2$ und P_2O_5 gefüllt. Niemals betrug ihre Gewichtszunahme mehr als 0,0025 g. Die Gewichtszunahme des Kalks bei dieser Bereitung stimmte völlig mit der Menge des bei der Bestimmung des totalen Chlors gefundenen Chlors. Zum Beispiel: 4.8 g $Ca(OH)_2$ mit 25.32% Wasser, also 1% mehr als $Ca(OH)_2$ erfordert, wog nach dem Überleiten des Chlors 7.047 g und enthielt 31.82% totales Chlor oder 2.243 g. Durch direkte Wägung war gefunden 2.247 g.

3.564 g des nämlichen Kalks wog nach dem Überleiten des Chlors 5.250 g, eine Gewichtszunahme also von 1.694 g. Der Gehalt des totalen Chlors war 32.23%, was eben auch 1.694 g giebt.

Jetzt komme ich zu den Versuchen unter der Exsikkatorglocke. Bei dieser Gelegenheit mufs ich Herrn LUNGE auf eine unrichtige Citierung hinweisen. Ich habe nicht behauptet, „dafs gerade das

[1] Maandblad voor Natuurwetenschappen.

Studium der Dissociation des Chlorkalks unter der Exsikkatorglocke uns das Geheimnis der Konstitution dieses Körpers ausliefern werde". Ich habe gesagt:[1] „Par des observations diverses, mais surtout par l'étude des altérations que le chlorure de chaux subit sous la cloche de l'exsiccateur, j'étais mené à l'opinion, que l'étude de la dissociation du chlorure de chaux nous livrerait le secret de la constitution de ce composé."

Ich lasse hier die Zahlen von einem meiner Versuche unter der Exsikkatorglocke folgen, welche mich zu der genannten Meinung führten. 1.635 g Chlorkalk von 37.09% wirksamem und 38.61% totalem Chlor, 9.4% freiem CaO und 21.52% H_2O, wurde in einem geräumigen Exsikkator unter P_2O_5 auf einem kühlen dunklen Orte hingesetzt und die Gewichtsabnahme und der Chlorgehalt nach vier Tagen ermittelt. Die erste erhob sich zu 0.155 g oder 9.48%; das wirksame Chlor war jetzt 37.67%, das totale 40.08. Folglich war also 0.04 g wirksames und 0.030 g totales Chlor weggegangen. Der Rest von 0.115 g war selbstverständlich Wasser, also 7.03%. Der Rest des Chlorkalks, zum Betrage von 1.262 g, wurde wieder in den Exsikkator gebracht und blieb da diesmal drei Tage. Der Gewichtsverlust war dann 0.0235 g. Das wirksame Chlor war zu 36.80% hinabgesunken, das totale zu 39.03%. Daraus berechnet sich der Verlust an wirksamem Chlor zu 0.0234 g, der des totalen zu 0.0215 g. Das Gewicht des Chlorkalks war jetzt zu 1.004 abgenommen; wieder in den Exsikkator gebracht, verlor es in einem Tage 0.035 g. Der Gehalt des wirksamen Chlors war dadurch gesunken auf 34.62%, der des totalen auf 37.16%. Es war also 0.03 g wirksames und 0.032 g totales Chlor verloren gegangen.

Ich glaube durch Mitteilung dieses Versuchs klar dargelegt zu haben, wie der Gedanke, „das Studium des Dissociationsvorganges soll mehr Licht bringen über die Konstitution des Chlorkalkes", bei mir gekommen ist, und ich halte dafür, dafs auch Herr Lunge dadurch zu demselben Gedanken gekommen wäre.

Zwar erklärt er:[2] „Aber schon beim Stehen über Schwefelsäure geht nicht nur alles rein mechanisch absorbierte, sondern auch ein Teil des Hydratwassers der Verbindung $CaOCl_2$, H_2O verloren", aber es fehlt in seinem Aufsatz jede Andeutung von Beweis für diese Behauptung, und meine zahlreichen Versuche in dieser Richtung beweisen ihre Unrichtigkeit. Denn der Chlorkalk verliert im Ex-

---

[1] *Rec. trav. chim.* **11**, 78. [2] *Dingl. Journ.* 1880. **237**. 72.

sikkator erst Wasser und Chlor, später nichts anderes als Chlor, und die Menge des im Chlorkalk gebliebenen Wassers ist mehr als hinreichend, um das freie CaO zu berechnen als $Ca(OH)_2$ und dem Chlorkalk die Zusammensetzung $Cl_2Ca(OH)_2$ zu geben.

Es hat mir grofse Freude gemacht zu lesen, dafs meine „Chlorkalkformel gar nichts Neues enthält“. Ich habe zwar übersehen, „dafs Herr LUNGE in seinen mit SCHÄPPI und NAEF angestellten Arbeiten ausdrücklich festgestellt hatte, dafs die Verbindung ClCaOCl jedenfalls mit Hydratwasser verbunden ist“. Ein schlichter Arbeiter aber im Tempel der Wissenschaft wie ich freut sich schon, wenn er nur etwas deutlicher ausspricht, was gröfsere Geister blofs angedeutet haben. Wie steht es aber mit diesem „ausdrücklichen Feststellen, dafs die Verbindung jedenfalls mit Hydratwasser verbunden ist“? In dem oben schon citierten Aufsatz der Herren LUNGE und SCHÄPPI findet man hinsichtlich des im Chlorkalke enthaltenen Wassers: „das bei niedriger Temperatur (fast ganz unter 150°) ausgetriebene Wasser ist entweder hygroskopisches, oder kommt einem Hydrate der Verbindung $CaOCl_2$ zu, oder beides. Der stärkste Chlorkalk enthielt nur wenig Wasser über das, was zur Bildung von $CaOCl_2,H_2O$ und $Ca(OH)_2$ nötig wäre.“ Dann folgt die vorgehend referierte Stelle, welche mit der Bemerkung schliefst: „wenn wirklich dieses Hydrat existiert, was von OPL und KOPFER bestritten und durch obigen Versuch mindestens unwahrscheinlich gemacht wird.“ Es sei dem Fremden verziehen wenn er durch diese Worte nicht den Eindruck eines ausdrücklichen Feststellens erhalten hat. Ebensowenig konnte dieser Eindruck sich durch die wenigen Zeilen, welche in dem Aufsatz der Herren LUNGE und NAEF[1] diesem Gegenstand gewidmet sind, herausbilden. Ich finde in diesem ganzen, 32 Seiten fassenden Aufsatz nur diese vier Zeilen, wo von dem im Chlorkalk enthaltenen Wasser die Rede ist: „Das im Chlorkalk stets vorhandene Wasser wird wahrlich doch auch in hinreichend ungezwungener Weise, teils als Hydratwasser, teils als überschüssige, schon mit dem Kalk und dem Chlor hineingekommene Feuchtigkeit erklärt.“ Leider hat Herr LUNGE in dem Aufsatz, der mich zu dieser Widerlegung nötigt, mich noch nicht von dieser Fesstellung überzeugt. Ich lese doch auf Seite 313: „Dabei ist nicht zu übersehen, dafs je nach der Temperatur und dem Trockenheitszustand der umgebenden Atmosphäre der Wasser-

[1] *Lieb. Ann.* **219**, 130.

gehalt des gewöhnlichen Chlorkalks zwischen 1 und ½ Mol H_2O auf 1 Mol. $CaOCl_2$ schwankt." Worauf sich diese Zahlen 1 à ½ Mol. H_2O gründen, ist mir nicht bekannt, und habe ich in den hier in Bezug genommenen Arbeiten des Herrn LUNGE und seiner Mitarbeiter nichts gefunden, was dazu berechtigt. Im Gegenteil, aus jedem Versuch, welcher dort mitgeteilt ist, läſst sich die Formel $Cl_2Ca(OH)_2 + Ca(OH)_2$ herausrechnen und der Chlorkalk enthält immer noch überschüssiges Wasser.[1]

Ich glaube, daſs es unschwer ist, eine wichtige Stütze für die von mir vertretene Ansicht der Arbeit der Herren LUNGE und SCHÄPPI zu entnehmen. Nach ihren Versuchen entläſst das $Ca(OH)_2$ sein Wasser erst über 290° C. bis zur Rotglut, der Chlorkalk aber unter 180° C. Es ist gewiſs zu erwarten, daſs das Ca-Atom, wenn es nebst den zwei Cl-Atomen zwei Hydroxylgruppen festhält, leichter Wasser und Cl oder O verlieren wird, als wenn es nur zwei Hydroxylgruppen festzuhalten hat. Daher der Unterschied in den Temperaturen, wobei die eine und die andere Substanz Wasser abgiebt.

Sollte nun dieses Wasser Hydratwasser sein? Es ist mir dunkel, was damit bei einer festen, nicht krystallisierten Substanz gemeint sein möchte. Herr LUNGE schreibt, im Sinne der alten dualistischen Schreibweise, $CaOCl_2$, H_2O, wie früher CaO,HO und doch schreibt er die Formel des Kalkhydrats $Ca(OH)_2$; warum nicht auch die des Chlorkalks $Cl_2Ca(OH)_2$? Oder wiedersetzt sich dieser Formel die 1 à ½ Mol. H_2O auf 1 Mol. $CaOCl_2$?

Herr LUNGE wirft mir vor, daſs in meinem Aufsatz im *Recueil* „jede Andeutung fehlt, wie ich mir die Konstitution einer „Verbindung von Chlor mit Kalkhydrat" vorstelle". Ich war der Meinung, daſs es ganz überflüssig wäre, hierüber ein Wort zu verwenden, weil es selbstredend ist, daſs ich das Ca-Atom vierwertig annehme und daſs ich mir die Konstitution des Chlorkalks der des Sulfurylchlorids Cl_2SO_2, der des Phosphorpentachlorids Cl_2PCl_3, wovon sich auch durch Dissociation zwei Chloratome abspalten lassen, ähnlich vorstelle.

Warum ich der „bleichenden Verbindung" die Formel $O = Ca = Cl_2$ gegeben habe? Erstens weil diese Substanz sich sehr gut darstellen läſst mittelst $CaCl_2$ von der Beschaffenheit, wie es für Trockenröhren

[1] Ich möchte hier, die Bemerkung hinzufügen, daſs die Zahlen von fünf der sechs ersten Versuche — die des dritten machen eine Ausnahme — in dem Aufsatz der Herren LUNGE und NAEF sehr viel Unachtsamkeit verraten.

benutzt wird. Zweitens weil man, wenn man hier die F
$Cl_2Ca(OH)_2$ annehmen will, genötigt ist, das Cl_2O erst mit
Wasser des krystallisierten $CaCl_2$ + aq sich zu HOCl umgeset
denken, welches HOCl dann dem $CaCl_2$ die Hydroxylgruppe g
soll. Diese doppelte Reaktion wäre man gezwungen anzunel
wenn die erhaltene Substanz mit dem Chlorkalk identisch wäre.
ganz abweichende Verhalten läfst sich nur durch eine abweicl
Zusammensetzung erklären.

Ich glaube hiermit meine Ansichten hinreichend verteidigt
die drei angefochtenen Sätze aufrecht gehalten zu haben.

Hoorn, 30. Nov. 92.

Über die Anwendung des Natriumsuperoxyds zur Analyse.

Von

Walther Hempel.

Seit einiger Zeit wird von de Haën in Hannover Natriumsuperoxyd zu dem Preise von 4 Mk. per Kilo in großser Reinheit in den Handel gebracht, so dafs es zu den vielseitigsten Anwendungen im Laboratorium brauchbar wird. Die mir gelieferte Sendung war völlig frei von Schwefel und enthielt neben einer kaum bestimmbaren Menge von Chlor, neben Natriumoxyd zwischen 60 bis 70% Na_2O_2.

Der Versuch hat gelehrt, dafs es als Oxydationsmittel bei Glühhitze allen anderen Reagenzien vorzuziehen ist und trotz einer überraschend schnellen Wirkung, leicht, ohne Gefahr zu laufen, Verluste zu erleiden, gehandhabt werden kann.

Höchst elegant läfst sich damit Chrom und Mangan nachweisen. Mischt man nämlich eine zu untersuchende Substanz mit etwa der doppelten Menge Natriumsuperoxyd und erhitzt man hierauf die Masse auf einem Silber- oder Platinblech, so wird die Schmelze beinahe augenblicklich tief gelb oder grün durch die Bildung von chromsaurem oder magansaurem Natrium. Mit gleicher Leichtigkeit läfst es sich zum Aufschlufs des Wolfram-Minerals benutzen. Schmilzt man in einem Silbertiegel 1 Teil Wolfram mit 4 Teilen Natriumsuperoxyd zusammen, so resultiert in wenigen Minuten eine Schmelze, aus welcher man durch Behandeln mit Wasser eine Lösung von wolframsaurem Natron erhält, aus der sich die Wolframsäure mit Salzsäure fällen läfst.

In kurzer Zeit gelingt auch damit der Aufschlufs des Titaneisensteins. Man schmilzt am besten in einem Silbertiegel 1 Teil fein gepulverten Titaneisenstein mit 4 Teilen Natriumsuperoxyd zusammen und löst dann in heifsem Wasser; hierauf filtriert man den Niederschlag von Eisenoxydhydrat, welcher die gesamte Titansäure enthält, ab und bringt denselben, ohne ihn vorher auszuwaschen, in einen Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure zusammen. Erhitzt man dann so lange, bis die Schwefelsäure bis auf einen kleinen Teil verdampft ist, so erhält man alle Titansäure in Lösung, wenn man die so erhaltene Flüssigkeit nach dem völligen Erkalten in eine

grofse Quantität kaltes Wasser giefst. Ist die Lösung nicht gan: klar, so wird filtriert und dann wie gebräuchlich durch Sieden unte gleichzeitigem Einleiten von schwefliger Säure die Titansäure gefällt

Der Aufschlufs von Schwefelverbindungen geschieht mit explo sionsartiger Heftigkeit. Will man daher quantitativ verfahren, s mufs man die Reaktion durch Zumischen von etwas Soda abmindern 1 Teil Substanz, 2 Teile Soda und 4 Teile Natriumsuperoxyd habei sich hierfür als ein passendes Mischungsverhältnis erwiesen.

Zur Schwefelbestimmung in Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz u. s. w erhitzt man ein derartiges Gemisch in einem starkwandigen Silbertiege bei aufgedektem Deckel. Nach wenigen Minuten ist die Reaktioı vorüber. Man giefst dann am besten den gröfsten Teil der Schmelz in eine in kaltem Wasser stehende Platin-, Silber- oder Nickel-Schale legt hierauf den Tiegel in heifses Wasser und bringt, nachdem sicl die zurückgebliebenen Reste der Schmelze gelöst haben und de Tiegel herausgenommen ist, den ausgegossenen Teil der Schmelz dazu. An dem Silbertiegel haftet gewöhnlich ein Teil Eisen gan fest, derselbe läfst sich jedoch mit etwas Salzsäure leicht ablösen Die Gesamtmenge der durch die Verbrennung gebildeten Schwefel säure geht jedoch leicht in Lösung. Der beim Auflösen entstanden Niederschlag von Eisenoxydhydrat wird abfiltriert, gut ausgewasche und nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum gefüllt.

Eine Zinkblende ergab in gewöhnlicher Weise mit Königswass behandelt:

26.46 % Schwefel,

in der oben beschriebensn Weise:

26.53 % Schwefel.

Ein Pyrit ergab mit Königswasser:

36.05 % Schwefel,

mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen:

36.07 % Schwefel.

Man begreift leicht, dafs sich diese Methode des Aufschlusse vortheilhaft zur vollständigen Analyse der Zinkblende, des Bleiglanzes etc verwenden läfst. Man erhält dann von Haus aus das Eisen ab geschieden, während Blei und Zink als Bleioxyd und Zinknatrium in Lösung gehen, aus welcher sich das Blei mit Brom als Bleisuperoxyd fällen läfst.

Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide.

Von

H. L. Wells.[1]

Als Fortsetzung der in diesem Laboratorium[2] begonnenen Arbeit über Doppelhalogenide ist von den Herren G. F. Campbell, P. T. Walden und A. P. Wheeler eine Untersuchung über die Cäsium-Bleisalze unternommen worden. Diese Herren haben die Untersuchung mit vielem Eifer und Geschick durchgeführt, und es macht mir Freude, ihnen meinen Dank auszusprechen. Sie haben die Existenz folgender Salze konstatiert:

Cs_4PbCl_6	Cs_4PbBr_6	—
$CsPbCl_3$	$CsPbBr_3$[3]	$CsPbJ_3$
$CsPb_2Cl_5$	$CsPb_2Br_5$	—

Diese Resultate bewiesen das Vorhandensein dreier Typen von Bleidoppelhalogeniden, deren ersterer mit Remsens Gesetz[4], die Zusammensetzung dieser Klasse von Körpern betreffend, nicht übereinstimmt.

Da die neuen Untersuchungen von Remsen und Herty[5] auf die Existenz nur eines einzigen Typus von Kalium-Bleihalogeniden hingewiesen hatten, so erschien eine neue Untersuchung derselben wünschenswert, besonders da diese Forscher die Existenz von Boullays Salz[6], K_4PbJ_6 welches dem einen Typus der neuen Cäsiumverbindungen entspricht, verneint hatten. Deshalb habe ich diese Arbeit unternommen und als Resultat die folgenden Salze erhalten:

—	$K_2PbBr_4.H_2O$	—
$3KPbCl_3.H_2O$	$3KPbBr_3.H_2O$	$KPbJ_3.2H_2O$
	$KPbBr_3.H_2O$	
KPb_2Cl_5	KPb_2Br_5	—

Es ist hervorzuheben, dafs unter diesen Salzen weder Boullays Jodid, noch ein entsprechendes Chlorid oder Bromid erhalten wurde. Andererseits gehört die Verbindung $K_2PbBr_4.H_2O$ einem Typus an,

[1] In das Deutsche übertragen von Hermann Moraht.
[2] *Diese Zeitschr.*; *Amer. J. sc.* III, **44**, 155, 157 und 221.
[3] Diese Verbindung ist dimorph. [4] *Amer. Chem. Journ.* **11**, 296.
[5] *Amer. Chem. Journ.* **14**, 107. [6] *Ann. Chim. Phys.* [1827] II, **34**, 336.

ler unter den Cäsiumsalzen nicht entdeckt worden war; deshalb ist, wenn man die Cäsium- und Kaliumreihen zusammennimmt, die Existenz von vier Typen von Bleihalogeniden bewiesen.

Die Verbindung K_2PbBr_4, die wasserfreie Form des oben angeführten Salzes, wird LÖWIG[1] zugeschrieben, doch auch Jodide, die zu demselben Typus gehören, sind beschrieben worden: $K_2PbJ_4.4H_2O$ von DITTE[2] und $K_2PbJ_4.2H_2O$ von BERTHELOT[3]; aber weder REMSEN und HERTY, noch ich waren im stande, dieselben darzustellen. Obwohl diese Jodide und BOULLAYS Salz K_4PbJ_6 Typen angehören, die sicherlich existieren, bin ich doch mit REMSEN und HERTY zu glauben geneigt, dafs die Produkte, welche diese Formeln ergaben, Mischungen von $KPbJ_3.2H_2O$ und KJ waren. Die Nichtexistenz von mehr als einem Jodid in der Cäsiumreihe bekräftigt diese Anschauung.

REMSEN und HERTY erhielten das Salz $KPbJ_3.2H_2O$ unter weit voneinander abweichenden Bedingungen, und ich habe ihre Resultate bestätigt. Dieses Salz wurde zuerst von BOULLAY[4] erhalten und von ihm nach dem Trocknen über Kalk in wasserfreiem Zustande analysiert. BERTHELOT[5] hat eine Verbindung $K_4Pb_3J_{10}.6H_2O$ beschrieben, welche in ihrer Zusammensetzung nur in geringem Grade von obigem Salze abweicht, und seine Beschreibung davon pafst auf obige Verbindung. Es ist deshalb kein Zweifel, dafs er in Wirklichkeit die Verbindung $KPbJ_3.2H_2O$ erhielt, und dafs seine analysierten Produkte in geringem Grade mit Jodkalium verunreinigt waren. BERTHELOT schreibt BOULLAY die Formel $K_4Pb_3J_{10}$ zu. Der letztere Chemiker indes leitete die richtige Formel, gleichbedeutend mit $KPbJ_3$, aus seiner Analyse ab, aber da diese nicht nahezu mit den berechneten Werten übereinstimmte, leitete GMELIN[6] die oben erwähnte Formel daraus ab, und diese ist vielfach in neuerer chemischer Litteratur wiedergegeben worden.

SCHREINEMAKERS[7] hat im Zusammenhang mit einer Untersuchung über den Gleichgewichtszustand des Doppelsalzes von Jod-Blei und -Kalium in wässeriger Lösung angenommen, dafs DITTES Formel richtig war, soweit die Zusammensetzung der wasserfreien Ver-

---

[1] *Gmelins Handbuch*, Engl. Ausgabe von 1850, **5**, 162.
[2] *Ann. Chim. Phys.* [1881] V, **24**, 226.
[3] *Ann. Chim. Phys.* [1883] V, **29**, 289.
[4] *Ann. Chim. Phys.* [1827] II, **34**, 336.
[5] *Ann. Chim. Phys.* [1883] V, **29**, 289.
[6] *Gmelins Handbuch*, Engl. Ausgabe [1850], V, 161.
[7] *Zeitschr. physik. Chem.* [1892] **9**, 57.

bindung in Betracht kam. Durch Ausführung einer Anzahl von Wasserbestimmungen, ohne Blei, Kalium oder Jod zu bestimmen, gelangte er zu der Formel $K_2PbJ_4 . 2^1/_2 H_2O$. Nach seiner Beschreibung des Salzes und seiner Darstellungsweise ist es durchaus sicher, dafs er die Verbindung $KPbJ_3 . 2H_2O$ in Händen hatte; dazu kommt, dafs seine Wasserbestimmungen, 5.52, 5.72, 5.89, 5.93 und 5.16% genügend mit der für dieses Salz berechneten Menge 5.90 übereinstimmen.

Remsen und Herty stellten nur ein einziges Chlorid und ebenso nur ein Bromid dar. Das andere Chlorid und die zwei Bromide, die anderen Typen angehören, krystallisieren sehr schön und lassen sich ebensoleicht darstellen, wie die Salze, welche sie darstellten; und es ist ein seltsames Zusammentreffen, dafs die letzteren zufällig in ihrem Typus dem Jodid, welches sie erhalten hatten, entsprachen. Ich habe die Zusammensetzung ihres Bromides $KPbBr_3 . H_2O$ bestätigt, aber ihr Chlorid, welchem sie die Formel $KPbCl_3$ beilegen, ist offenbar identisch mit der Verbindung, welche nach meinem Befund unzweifelhaft wasserhaltig ist: $3KPbCl_3 . H_2O$.

Wie schon erwähnt, hat Löwig die Verbindung K_2PbBr_4 beschrieben. Ich bin nicht im stande gewesen, seinen Originalartikel aufzufinden, doch nach der Thatsache, dafs ich eine wasserfreie Form dieser Verbindung nicht erhalten habe, glaube ich, dafs er das Krystallwasser übersah, oder das Salz vor der Analyse entwässerte.

Ein Bromid $K_2Pb_3Br_8$ wird von Berthelot[1] erwähnt. Er giebt keine Analyse oder Beschreibung davon, und ich bin nach meinen eigenen Versuchen überzeugt, dafs er ein Gemisch von $KPbBr_3 . ^1/_3 H_2O$ und KPb_2Br_5 erhielt.

Strohecker[2] giebt an, dafs er drei verschiedene Chloride von Kalium und Blei dargestellt habe durch Vermischen von Lösungen von Chlorkalium und Bleinitrat. In Anbetracht des Überflusses und der Billigkeit des Materials und der Leichtigkeit mit der sich grofse Mengen des Doppelsalzes herstellen lassen, ist es auffallend, dafs er sie nicht in genügenden Mengen zur genauen Analyse erhielt. Da mir die Darstellung von nur zwei Doppelchloriden gelang, glaube ich, dafs eins von Stroh-

[1] *Ann. Chim. Phys.* (1883) [5], 29, 289.
[2] *Jahresber.* (1869), 282.

ECKERS Salzen, welches er als gefiedert beschreibt, einfach Bleichlorid war.

Die Resultate früherer Forscher lassen sich, wie folgt, zusammenfassen: es ist wahrscheinlich, dafs keine Kalium-Blei-Halogenide richtig beschrieben worden sind, wenn man das Krystallwasser mit in Betracht zieht, ausgenommen zwei Salze von REMSEN und HERTY, $KPbBr_3 . H_2O$ und $KPbJ_3 . 2H_2O$.

Darstellungsweise.

Die Cäsium-, wie die Kaliumsalze sind stets zur Untersuchun so gewonnen worden, dafs man heifse wässerige Lösungen der di Bestandteile bildenden Halogenide herstellte und zur Krystallisatio erkalten liefs. Einige frühere Forscher hatten zu diesem Zweck Lösungen von Bleinitrat und ein Alkalihalogenid benutzt. Diese Weg wurde jedoch nicht benutzt, weil man nicht glaubte, dafs d Gegenwart eines Alkalinitrates in irgend einer Weise die Operati erleichtern würde; man befürchtete vielmehr, es könne in einig Fällen eine Verunreinigung hineinkommen. Die Bedingungen wurd stufenweise abgeändert von einem Punkte an, in dem das Alka Halogenid auskrystallisierte bis zu einem Punkte, wo das Bl halogenid sich unverbunden abschied, und die Versuche wurden sorgfältig durchgeführt und so häufig wiederholt, dafs es ka n möglich scheint, dafs irgend ein Doppelsalz übersehen wurde.

Die Salze sind in ziemlich grofsem Mafsstabe dargestellt worden. Bei den Cäsiumverbindungen machte die Seltenheit des Materials es notwendig, die einzelnen Versuche mit nur etwa 50 oder 75 g eines Cäsiumhalogenides auszuführen, aber bei der Darstellung der Kaliumsalze wandte man häufig 400 oder 500 g eines Kaliumhalogenides an.

Im allgemeinen wurden Lösungen, welche neutral oder nur schwach sauer waren, benutzt. Der Einflufs einer grofsen Menge vorhandener freier Säure, Salzsäure, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoff-Säure, wie es der Fall erforderte, wurde ebenfalls sorgfältig studiert, aber diese Säuren übten keinen merklichen Einflufs auf die Resultate aus.

Zuweilen bildeten sich sehr grofse Auskrystallisationen von Kaliumsalzen, so dafs die Homogenität der Masse zweifelhaft wurde. In solchen Fällen wurde der gröfsere Teil der Ausbeute entfernt und man erhielt befriedigende Krystalle durch Wiederauflösen

des Rückstandes in der Mutterlauge durch Erwärmen und Erkaltenlassen.

Das benutzte Cäsiummaterial stammte ganz aus dem Pollucit von Hebron, Maine;[1] die Salze waren vor dieser Untersuchung sorgfältig gereinigt. Man fand, dafs GODEFFROYS Methode[2] sehr befriedigend zu dem Zwecke war, das Cäsium vom Natrium und Kalium, die es im Mineral begleiten, zu trennen.

Zur Darstellung der Kaliumsalze benutzte man gewöhnlich das Kalium-Chlorid, -Bromid und -Jodid von KAHLBAUM, für wenige Versuche jedoch das gewöhnliche offizinelle Bromkalium. Da einige Analysen der Doppelbromide einen Überschufs über 100% anzeigen, vermuten wir, dafs die Salze etwas Chlor enthielten. Eine Berechnung zeigt, dafs 1% Chlor an Stelle von Brom einen Überschufs von 0.71% bewirken würde, wenn das Chlor als Silberchlorid gewogen und als Brom berechnet wurde.

Die Bleihalogenide, die man benutzte, waren von uns selbst aus zuverlässigem Material dargestellt.

Allgemeine Eigenschaften.

Die Bleidoppelhalogenide werden alle durch Wasser zersetzt, und zu ihrer Bildung ist die Anwesenheit eines grofsen Überschusses des Alkalihalogenides nötig. Die Konzentration der Alkalihalogenid-Lösung bestimmt bei den Chloriden und Bromiden offenbar den Typus des entstehenden Salzes. Da die einfachen Cäsiumhalogenide weit mehr löslich sind, als die des Kaliums, ist es möglich, sie in weit konzentrierteren Lösungen zu verwenden, und so lassen die Salze Cs_4PbCl_6 und Cs_4PbBr_6 sich leicht gewinnen. Beim Kaliumbromid wird die Lösung mit dem einfachen Salz durch Konzentration gerade jenseit des Punktes gesättigt, wo man $K_2PbBr_4.H_2O$ erhält, und mit Chlorkalium, welches weniger löslich als das Bromid ist, erreicht man die Grenze bei der Verbindung $3KPbCl_3.H_2O$. Die augenscheinliche Existenz nur eines einzigen Doppeljodides sowohl mit Cäsium als mit Kalium ist auffallend, da Jodcäsium sehr leicht löslich ist, und Jodkalium weit mehr löslich als das Bromid und Chlorid.

In Anbetracht ihrer Zersetzlichkeit durch Wasser sind keine Löslichkeitsbestimmungen der Doppelhalogenide ausgeführt worden,

[1] *Amer. J. sc. and arts (Sill.)* **41**, 213.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **7**, 375.

doch bemerkte man, dafs die Cäsiumverbindungen weit wenigei den Salzlösungen löslich waren, als die entsprechenden Kaliumsa Diese Beziehung stimmt mit der Beobachtung von GÖDEFFR überein, dafs, während die einfachen Salze vom Kalium zum Cäs an Löslichkeit zunehmen, die Doppelsalze und komplizierten S ein Abnehmen in dieser Richtung zeigen.

Alle in diesem Artikel beschriebenen Chloride und Bron sind farblos, beziehungsweise in einem Falle doch nahezu farl ausgenommen zwei Cäsiumsalze, $CsPbCl_3$ und eine Modifikation $CsPbBr_3$. Das erste derselben ist blafs gelb und das andere l orange. Diese Farben sind sehr auffallend, da die einfachen H genide, aus welchen sie dargestellt werden, alle farblos sind. habe früher einen ähnlichen Fall beobachtet, wo ein gefärbtes Dop halogenid aus zwei farblosen Halogeniden gebildet ward, bei Verbindung $CsHgBr_3$.[2] Beide Doppeljodide sind gelb, und zwai das wasserhaltige Kaliumsalz blasser, als das Cäsiumsalz.

Analytische Methoden.

Grofse Sorgfalt wandte man an bei der Auswahl von homoge Material für die Analyse. Die Krystalle wurden so schnell unc vollständig wie möglich durch Pressen zwischen geglättetem Filtı papier getrocknet, und wo die Substanz durch diese Operation il Glanz nicht verlor, wurde sie dann mehrere Stunden lang der ausgesetzt.

Das Wasser bestimmte man durch Auffangen und Wägen einem Chlorkaliumrohr, indem man die Substanz in einem brennungsrohr hinter einer Schicht von trockenem Natriumkarbı in einem Strom von trockener Luft glühte. Der Wasserverlust i Schwefelsäure oder bei bestimmten Temperaturen wurde auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Das Blei bestimmte man auf zwei Wegen. Bei allen Cäs salzen wurde die Substanz in heifsem Wasser gelöst (eine leicl Operation mit allen diesen Salzen, aber unthunlich bei einigen Kaliumverbindungen), und alles Blei bis auf eine Spur wurde dı kohlensaures Ammon in Gegenwart von Ammoniak gefällt. Niederschlag von Bleikarbonat wurde durch Filtration entfernt, die zurückbleibende Spur von Blei ward durch Einleiten von Schwe wasserstoff in die alkalische Lösung gefällt. Das Bleisulfid wı

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9**, 1365. [2] *Diese Zeitschr.* **2**, 408.

gesammelt und für sich in einem Porzellantiegel geglüht. Seine Menge war so gering, dafs ganz offenbar kein merklicher Fehler aus etwaigem Bleisulfat, das der geglühte Rückstand enthalten könnte, entstand, so dafs der Hauptniederschlag von Bleikarbonat in demselben Tiegel geglüht wurde und das Ganze gewogen und als Bleioxyd berechnet ward. Zur Bleibestimmung in den Kaliumverbindungen wurde eine abweichende Methode gewählt aus dem Grunde, weil sich einige von ihnen nicht leicht in heifsem Wasser lösen liefsen, und diese war, wie man fand, bequemer und schneller ausführbar, als die andere. Man löste etwa 1 g Substanz in etwa 10 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1.20), dann fügte man etwa 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure, die man vorher mit Wasser verdünnt hatte, hinzu und vertrieb die Salpetersäure durch Eindampfen. Nach dem Verdünnen mit etwa 25 ccm Wasser und Erkaltenlassen sammelte man das Bleisulfat auf einem Gooch-Tiegel, wusch mit sehr verdünnter Sshwefelsäure, glühte und wog.

Um das Cäsium zu bestimmen, wurde die alkalische Lösung, aus der das Blei entfernt worden war, eingeengt, bis das Ammoniumkarbonat, -hydroxyd und -sulfid nahezu oder ganz verjagt war; dann wurde ein geringer Überschufs von Schwefelsäure hinzugefügt, und nach dem Eindampfen und Glühen erhielt man normales Cäsiumsulfat durch Glühen in einem Strom ammoniakhaltiger Luft, das gewogen wurde.

Die Filtrate von Bleisulfat enthielten keine merkliche Menge an Blei. Aus diesen Lösungen erhielt man durch Eindampfen, Glühen und Erhitzen in einer Ammoniak-Atmosphäre neutrales Kaliumsulfat.

Die Halogene wurden als Silberhalogenide bestimmt. So oft die Substanz vollständig in heifsem Wasser gelöst werden konnte, wurde ein Überschufs von Silbernitrat zur heifsen Lösung hinzugefügt, und später säuerte man dieselbe mit Salpetersäure an. Wenn das Bleihalogenid gelegentlich zum Teil ungelöst blieb, so fügte man die Salpetersäure nicht eher hinzu, bis jenes vollständig durch langdauernde Digestion mit überschüssigem Silbernitrat auf dem Wasserbade zersetzt worden war. Die Niederschläge wurden gesammelt und in Gooch-Tiegeln gewogen.

Cäsium-Blei-Chloride von G. F. Campbell.

Cs_4PbCl_6. — Wenn man Bleichlorid durch Erwärmen in einer Lösung von Chlorcäsium auflöst, die so konzentriert ist, dafs sie in

der Kälte nahezu gesättigt ist, so scheidet sich dieses Salz beim Erkalten in Form von glänzenden weifsen Rhomboedern ab. Bisweilen erhielt man Krystalle mit einem Durchmesser von 2 oder 3 mm. Zwei vollständig gesonderte Darstellungen wurden analysiert; beide Präparate waren unzweifelhaft frei von anderen Verbindungen.

	Gefunden		Berechnet für Cs_4PbCl_6
Cäsium	55.60	56.03	55.90
Blei	—	21.63	21.75
Chlor	21.97	22.23	22.35
		99.89	100.00

$CsPbCl_3$. — Auf allmähliches Verdünnen der konzentrierten Chlorcäsiumlösung, wie sie zur Darstellung des vorigen Salzes benutzt ward, und Auflösen von Bleichlorid in derselben, wie vorher, erreicht man bald einen Punkt, wo sich kurze prismatische Krystalle von geringem Umfang und von blafs-gelber Farbe beim Erkalten auszuscheiden. Drei verschiedene Ausbeuten von augenscheinlich reinen Krystallen wurden analysiert.

	Gefunden			Berechnet für $CsPbCl_3$
Cäsium	31.33	30.54	30.13	29.79
Blei	44.99	45.28	46.29	46.36
Chlor	23.85	23.75	23.71	23.85
	100.17	99.57	100.13	100.00

$CsPb_2Cl_5$. — Versuche mit noch verdünnteren Lösungen, welche in ähnlicher Weise durchgeführt wurden, ergaben unter weit wechselnden Bedingungen dieses Salz in Form dünner weifser Plättchen, welche oft einen Durchmesser von mehreren Millimetern besafsen. Diese Plättchen zeigten ausgesprochene Variationen in ihrem Habitus, welche offenbar von Änderungen in den Bedingungen, unter denen sie dargestellt wurden, herrührten. In zwei Ausbeuten, deren Analysen mit A und B bezeichnet sind, besafsen die Plättchen eine einheitlich rhombische Form. Zwei andere Ausbeuten, C und D, bestanden aus verlängerten Plättchen, die so verwachsen waren, dafs sie federige Aggregate bildeten. In einer anderen Ausbeute, E, die aus noch verdünnterer Lösung als die anderen dargestellt war, waren die Plättchen scheinbar quadratisch.

	Gefunden					Berechnet
	A	B	C	D	E	für $CsPb_2Cl_5$.
Cäsium.....	19.99	18.44	18.27	—	18.45	18.36
Blei	57.14	57.16	57.06	56.98	57.08	57.16
Chlor	—	24.47	—	24.52	24.35	24.48
		100.07			99.88	100.00

Die drei verschiedenen Habiti, in denen dieses Salz krystallisiert, sind so abweichend in ihrer Erscheinung, dafs man vor der Analyse der Proben vermutete, es lägen verschiedene Verbindungen vor. Es erscheint wahrscheinlich, dafs die Verbindung wenigstens dimorph ist.

Cäsium-Blei-Bromide von P. T. Walden.

Cs_4PbBr_6. — Dieses Salz entsteht in konzentrierten Lösungen, ähnlich dem entsprechenden Chlorid. Wie das letztere, bildet es weifse Rhomboeder. Die Krystalle besafsen gewöhnlich einen Durchmesser von nicht mehr als 1 oder 2 mm. Zwei getrennte Ausbeuten wurden dargestellt und analysiert.

	Gefunden		Berechnet für Cs_4PbBr_6.
Cäsium.....	43.61	43.42	43.64
Blei........	16.83	16.83	16.98
Brom......	39.24	39.33	39.38
	99.68	99.58	100.00

$CsPbBr_3$. — Diese Verbindung ist dimorph. Eine Modifikation bildet kleine Prismen von helloranger Farbe, die andere ist rein weifs und krystallisiert in dünnen Nadeln. Das orange Salz erhält man, wenn man Bromblei in etwas verdünnteren Lösungen von Cäsiumbromid auflöst, als solche zur Bildung von Cs_4BbBr_6 nötig sind; es giebt einen engen Spielraum von Versuchsbedingungen, unter denen es auf dem letzteren Salz krystallisiert. Demgemäfs liegt kein Beweis für die Existenz einer zwischenstehenden Verbindung Cs_2PbBr_4, entsprechend einem der Kaliumbleibromide, vor. So oft man festes Bromblei zu einer konzentrierten Lösung von Cäsiumbromid hinzufügt, verliert es augenblicklich seine weifse Farbe und nimmt die des orangen Salzes an. Die weifsen Nadeln bilden sich in Lösungen, welche nur wenig verdünnter sind, als die für die orange Modifikation erforderlichen. Die Grenzen der Bedingungen, unter denen sich dieses weifse Salz bildet, sind sehr eng, und eine grofse Reihe von Versuchen war nötig, ehe man befriedigende Ausbeuten erhielt. Zwei verschiedene Proben eines jeden Salzes wurden analysiert. Die weifsen Nadeln waren nicht absolut frei von der orangen Verbindung, doch ist es unzweifelhaft, dafs sie genügend rein waren, um ihre Zusammensetzung genau zu erweisen.

	Gefunden				Berechnet
	Oranges Salz		Weifses Salz		für $CsPbBr_3$
Cäsium.....	23.19	23.13	23.02	22.49	22.93
Blei........	35.69	35.39	35.24	35.88	35.69
Brom......	41.37	41.34	41.47	41.45	41.38
	100.25	99.86	99.73	99.82	100.00

Beim Erhitzen der weifsen Modifikation auf etwa 140° nimmt sie allmählich genau die Farbe des orangen Salzes an, ohne ihre äufsere Form zu verändern, und diese Farbe bleibt beim Erkalten beständig.

$CsPb_2Br_5$. — Dieses Salz wird gebildet in Lösungen, welche noch verdünnter sind, als jene, aus denen man die vorhergehenden Verbindungen erhält; zuerst wurde es beobachtet bei einem Volum von etwa 160 ccm einer Lösung, welche etwa 50 gr Bromcäsium enthielt. Es bildete sich weiter bei fernerer Verdünnung und Hinzufügung von Bromblei, bis das Volum 1250 ccm erreichte, wobei die Ausscheidung von Bleibromid begann. Demgemäfs sind die Bedingungen, unter denen sich das Salz bildet, sehr weite. Die Verbindung krystallisiert in dünnen weifsen Plättchen, welche wie das entsprechende Chlorid beträchtliche Verschiedenheiten in ihrem Habitus zeigen. Bisweilen erhielt man Plättchen mit einem Durchmesser von etwa 5 mm. Drei getrennte Krystallausbeuten wurden analysiert.

	Gefunden			Berechnet für $CsPb_2Br_5$.
Cäsium	14.13	14.35	—	14.05
Blei	43.39	43.72	43.45	43.71
Brom	42.23	42.21	—	42.24
	99.75	100.28		100.00

Cäsium- Blei- Jodid und einige gemischte Doppelhalogenide von A. P. Wheeler.

$CsPbJ_3$. — Unter grofsem Wechsel der Versuchsbedingungen konnte nur dieses einzige Doppeljodid dargestellt werden. Die Verbindung ist nur in geringem Grade in heifsen Jodcäsiumlösungen löslich, so dafs die erhaltenen Ausbeuten stets gering waren. Es bildet sehr dünne rechtwinkelige Prismen, welche eine gelbe Farbe besitzen. Die folgenden Analysen wurden mit gesondert dargestellten Produkten ausgeführt.

	Gefunden		Berechnet für $CsPbJ_3$.
Cäsium	17.90	—	18.45
Blei	28.38	27.40	28.71
Jod	52.83	52.57	52.84
	99.11		100.00

Drei Doppelsalze sind durch Auflösen von Bromblei in Lösungen von Chlorcäsium dargestellt worden. Die Analysen zeigen, dafs die beiden Salze sich nicht unverändert verbinden, sondern dafs gewöhn-

lich ein ausgedehnter Austausch der Halogene stattfindet. Demgemäſs muſs jedes der Produkte als Mischung eines Doppelchlorides mit dem entsprechenden Doppelbromid betrachtet werden.

$Cs_4Pb(Cl, Br)_6$. — Dasselbe entstand in Rhomboedern, wie das Chlorid und Bromid. Zwei Ausbeuten wurden analysiert.

	Gefunden	
Cäsium	54.65	55.50
Blei	19.30	18.61
Chlor	15.89	19.90
Brom	9.52	4.03
	99.36	98.04
Verhältnis Br : Cl	1 : 3.8	1 : 11.2

$CsPb(Cl, Br)_3$. — Dasselbe trat in kleinen rechtwinkeligen Prismen auf, wie das Chlorid und Bromid, und besaſs eine gelbe Farbe, die zwischen diesen lag. Zwei Ausbeuten ergaben die folgenden Analysen.

	Gefunden	
Cäsium	30.24	30.50
Blei	44.23	43.55
Chlor	21.44	18.94
Brom	4.00	8.99
	99.91	101.96
Verhältnis Br : Cl	1 : 12	1 : 4.8

$CsPb_2(Cl, Br)_4$. — Dasselbe wurde in weiſsen Plättchen, die den zwei Doppelsalzen glichen, erhalten. Zwei Produkte wurden analysiert.

	Gefunden	
Cäsium	18.94	—
Blei	51.40	51.97
Chlor	16.29	19.31
Brom	13.27	8.62
	99.90	
Verhältnis Br : Cl	1 : 2.8	1 : 5.

Kalium-Blei-Halogenide,

Beim Studium dieser Körper wurde Sorgfalt darauf verwandt, die Bedingungen zu verzeichnen, unter denen sie dargestellt wurden. In manchen Fällen sind diese Bedingungen nur annähernd angegeben, weil ungewisse Salzmengen oft aus den Lösungen entfernt wurden, entweder zur Analyse, oder um geringere und bessere Ausbeuten an Krystallen zu erhalten. In einzelnen Fällen wurde eine groſse

Zahl von Analysen ausgeführt. Das rührte von der Thatsache her, dafs die Salze einigermafsen im Aussehen wechselten, so dafs die Analyse mancher Punkte nötig war, um sie zu identifizieren und sicher zu sein, dafs sie nicht verschiedene Verbindungen waren.

$3KPbCl_3 . H_2O$. — Wenn man Chlorblei in einer heifsen Lösung von Chlorkalium auflöst, welche so konzentriert ist, dafs sie in der Kälte nahezu gesättigt ist, so scheidet sich beim Erkalten dieses Doppelsalz aus. Es bildet glänzende prismatische Krystalle, welche am gröfsten in den konzentriertesten Chlorkaliumlösungen sind. Die gröfsten gewonnenen Krystalle hatten eine Länge von mehr als 10 mm und einen Durchmesser von 1 oder 2 mm. Man bemerkte, dafs bei Anwendung genügend konzentrierter Lösungen reines Chlorkalium auf dieser Verbindung auskrystallisierte, und somit konnte kein Beweis erbracht werden für die Existenz eines Doppelsalzes, das eine verhältnismäfsig gröfsere Menge Chlorkalium enthielt.

Die folgende Tabelle giebt die annähernden Bedingungen an, unter denen die fünf analysierten Proben dargestellt wurden.

	KCl	$PbCl_2$	Volum	Volum für 1 g KCl
A.	400 g	30 g	1100 ccm	2¾ ccm
B.	400 „	80 „	1200 „	3 „
C.	150 „	40 „	450 „	3 „
D.	100 „	25 „	350 „	3½ „
E.	300 „	55 „	1300 „	4⅓ „

Die Resultate der Analysen sind die folgenden:

	A.	B.	C.	D.	E.	Berechnet für $3KPbCl_3 . H_2O$
K	11.38	11.10	10.79	—	—	10.90
Pb	57.46	57.68	57.43	57.94	57.14	57.73
Cl	29.91	29.87	29.81	—	—	29.70
H_2O	1.45	1.39	—	1.51	1.88	1.67
	100.20	100.04				100.00

Alle Proben waren vollkommen vor der Analyse an der Luft getrocknet. Bei diesem Verfahren verloren die Krystalle nichts von ihrem Glanz. Eine fein pulverisierte Portion der Probe A verlor nur 0.02 % an Gewicht nach achttägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure. Dieselbe Probe erlitt einen weiteren Verlust von 0.23 %, wenn sie zwölf Stunden lang im Dampftrockenschrank erhitzt ward. Das Wasser wurde erst dann schnell abgegeben, als eine Temperatur von etwa 200° erreicht war. Das Salz dekrepitiert, wenn es schnell auf etwa 200° erhitzt wird, und

entspricht in dieser Hinsicht dem Salz, welches REMSEN und HERTY als wasserfrei beschrieben und welchem sie die Formel $KPbCl_3$ zuschrieben. Es kann deshalb kein Zweifel herrschen, dafs REMSENS und HERTYS Formel unrichtig ist.

KPb_2Cl_5. — Dieses Salz wird in verdünnteren Lösungen gebildet, als diejenigen, welche die vorher beschriebene Verbindung liefern. Es tritt wie jene Verbindung in weifsen prismatischen Krystallen auf, aber es weicht in Glanz und Gestalt beträchtlich von jener ab, so dafs die zwei Salze durch mikroskopische Untersuchung voneinander unterschieden werden können. Das gerade besprochene Salz ist nebenbei wasserfrei, und diese Thatsache macht es leicht, diese Verbindung, wenn sie rein ist, von der anderen zu unterscheiden.

Vier analysierte Ausbeuten wurden unter den folgenden Bedingungen dargestellt:

	KCl	$PbCl_2$	Volum	Volum für 1 g KCl.
A.	200 g	50 g	1500 ccm	$7^1/_2$ ccm.
B.	150 „	30 „	1100 „	$7^1/_3$ „
C.	150 „	20 „	1100 „	$7^1/_3$ „
D.	250 „	55 „	1200 „	$4^8/_{10}$ „

Die Analysen waren folgende

	A.	B.	C.	D.	Berechnet für KPb_2Cl_5.
Kalium	6.14	5.19	6.18	6.07	6.20
Blei	64.74	66.43	65.85	65.72	65.65
Chlor	28.11	—	28.13	28.08	28.15
Wasser	0.11	—	—		0.00
	99.10		100.16	99.87	100.00

Es ergab sich kein Hinweis für die Bildung irgend eines anderen Doppelchlorides, als die Verdünnung über die für die oben angegebenen Produkte angewandte gesteigert ward, und wenn man eine Lösung, welche 1 g KCl in 11 ccm enthielt, benutzte, schied sich reines Chlorblei ab.

$K_2PbBr_4.H_2O$. — Dieses Salz erhält man durch Auflösen von Bromblei in möglichst konzentrierten Lösungen von Bromkalium. Es bildet glänzende prismatische Krystalle, welche an der Luft beständig sind. Die gröfsten derselben, die man erhielt, besafsen etwa 1 mm Durchmesser und 5 mm Länge. Eine Reihe von Ausbeuten wurde unter den folgenden Bedingungen dargestellt:

	KBr	$PbBr_2$	Volum	Volum für 1 g KBr.
A.	400 g	70 g	700 ccm	1³/₄ ccm
B.	400 „	90 „	700 „	1³/₄ „
C.	400 „	120 „	800 „	2 „
D.	400 „	130 „	650 „	1⁶/₁₀ „
E.	500 „	130 „	850 „	1⁷/₁₀ „
F.	500 „	130 „	775 „	1⁶/₁₀ „

Diese Produkte ergaben die folgenden Analysen:

	K	Pb	Br	H_2O	
A.	12.51	34.25	51.47	2.50	= 100.73
B.	12.21	34.59	51.21	2.51	= 100.52
C.	11.89	34.47	51.14	2.44	= 99.94
D.	12.37	34.50	51.35	—	
E.	—	34.26	51.40	2.61	
F.	12.70	33.89	51.46	2.57	= 100.62
Berechnet für $K_2PbBr_4.H_2O$	12.55	33.21	51.35	2.89	= 100.00

Dieses Salz ist offenbar beständig an der Luft, jedoch verliert es über Schwefelsäure sehr langsam Wasser. Eine fein pulverisierte Probe von A verlor 0.23% nach zwölfstündigem Verbleiben im Exsiccator, und dieselbe Portion erlitt einen weiteren Verlust von 0.33% nach acht Tagen. Eine nicht-pulverisierte Probe verlor nur 0.09% während zwölf Stunden, und aufserdem 0.17% in acht Tagen. Etwa die Hälfte des Wassers ging fort, wenn die Substanz zwölf Stunden lang im Dampfdrockenschrank erhitzt ward. Bei 200° wird das Wasser schnell und vollständig vertrieben.

$3KPbBr_3.H_2O$. — Die Bedingungen, unter denen dieses Salz sich darstellen läfst, sind ziemlich eng begrenzt, und diese Bedingungen nähern sich an diejenigen für die vorhergehende Verbindung, so dafs geringe Unterschiede in den Mengen des angewandten Bleichlorids oder in der Temperatur der Lösung genügen, um die Bildung des anderen Salzes hervorzurufen. Es bildet glänzende, farblose, rautenförmige Krystalle, welche sich leicht von der anderen Verbindung unterscheiden lassen. Die erhaltenen Krystalle besafsen bisweilen einen Durchmesser von 2 oder 3 mm.

Die analysierten Ausbeuten waren unter den folgenden Bedingungen dargestellt:

	KBr	$PbBr_2$	Volum	Volum für 1 g KBr.
A.	500 g	130 g	950 ccm	1⁹/₁₀ ccm
B.	500 „	130 „	1050 „	2¹/₁₀ „
C.	500 „	140 „	900 „	1⁸/₁₀ „
D.	500 „	120 „	1050 „	2¹/₁₀ „
E.	500 „	120 „	1125 „	2¹/₄ „

Die Analysen waren die folgenden:

	K	Pb	Br	H_2O.	
A.	8.44	41.91	—	1.29	
B.	8.02	42.71	48.95	1.62	= 101.30
C.	8.60	41.61	49.16	1.60	= 100.97
D.	8.08	42.69	48.91	1.14	= 100.82
E.	—	42.61	—	1.17	
Berechnet für $3KPbBr_3.H_2O$	7.95	42.06	48.77	1.22	= 100.00

Das Salz ist an der Luft beständig. Eine Probe verlor nach siebentägigem Stehen über Schwefelsäure nur 0.04%. Das Wasser wird bei 100° nur sehr langsam abgegeben.

$KPbBr_3.H_2O$. — Dieses Salz wurde von Remsen und Herty beschrieben. Bei Sommertemperatur, etwa 25°, war ich nicht im stande, es zu erhalten, doch indem man die Mutterlaugen vom vorhergehenden Salz in einen Eiskasten setzte, erhielt man prächtig krystallisierende Ausbeuten. Seine Bildung wurde ebenfalls bemerkt bei Laboratoriums-Temperaturen, wenn das Wetter etwas kühler war, als Mitte Sommers. Es bildet prismatische Krystalle; einige der erhaltenen waren etwa 10 mm lang und 2 mm im Durchmesser. Zwei Ausbeuten wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für $KPbBr_3.H_2O$.
Kalium	8.24	7.90	7.76
Blei	41.23	41.20	41.06
Brom	47.81	—	47.61
Wasser	3.28	3.64	3.57
	100.56		100.00

Das Salz ist für gewöhnlich an der Luft beständig, bei trockenem Wetter jedoch werden die Krystalle allmählich undurchsichtig, und über Schwefelsäure wird etwa zwei Drittel des Wassers schnell abgegeben.

KPb_2Br_5. — Dieses Salz krystallisiert in quadratischen Plättchen von bisweilen 4 oder 5 mm im Durchmesser. Es läfst sich leicht von den anderen Doppelbromiden unterscheiden nicht nur durch seine Form, sondern durch die Thatsache, dafs es schnell unter dem Einflufs des Tageslichtes eine blafs-grüne Farbe annimmt. Bei langer Einwirkung, oder im direkten Sonnenlicht verändert sich diese Farbe zu einem blafs-schmutzigen Braun. Ich habe beobachtet, dafs Brombblei allein durch lange Einwirkung des Tageslichtes fast schwarz wird. Diese Thatsache scheint nicht allgemein bekannt zu sein.

Die analysierten Proben waren unter folgenden Bedingungen dargestellt:

	KBr	$PbBr_2$	Volum	Volum für 1 g KBr.
A.	400 g	130 g	1050 ccm	$2^2/_3$ ccm
B.	400 „	150 „	1250 „	$3^1/_8$ „
C.	200 „	75 „	1000 „	5 „

Die Resultate der Analysen sind die folgenden:

	A.	B.	C.	Berechnet für KPb_2Br_5
Kalium	4.75	4.75	4.71	4.58
Blei	49.22	49.11	48.48	48.53
Brom	47.03	46.98	46.89	46.89
	101.00	100.84	100.08	100.00

$KPbJ_3 . 2H_2O$. — Erwähnt wurde schon, daſs dies das einzige Doppeljodid ist, das sowohl REMSEN und HERTY, als ich darzustellen im stande waren. Es bildet dünne blaſs-gelbe Nadeln und entsteht unter weit wechselnden Bedingungen.

Zwei Proben wurden analysiert. A war dargestellt aus etwa 450 g KJ, 75 g PbJ_2 und 600 ccm Volum. Für B benutzte man etwa 400 g KJ, 45 g PbJ_2 und 280 ccm Volum.

	Gefunden A.	Gefunden B.	Berechnet für $KPbJ_3 . 2H_2O$
Kalium	6.03	6.07	5.90
Blei	30.73	30.13	31.21
Jod	57.57	56.99	57.46
Wasser	5.26	6.04	5.43
	99.59	99.23	100.00

Das Salz ist augenscheinlich an der Luft beständig, jedoch verliert es im Exsiccator Wasser.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., Oktober 1892.

Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn F. RÜDORFF, quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse betreffend.[1]

Von

A. CLASSEN.

Aus der Einleitung der ersten Mitteilung des Herrn RÜDORFF mufste der mit dem Gegenstand nicht vertraute schliefsen, dafs die Analyse durch Elektrolyse sich noch in den ersten Anfängen befinde und die bisherigen Methoden keine Anwendung gefunden hätten.[2] Es hatte den Anschein, als ob Herr RÜDORFF mit ganz neuen Methoden hervortreten würde, welche die bisherigen tief in den Schatten stellten. Der weitere Inhalt dieser Abhandlung ergab indes bald, dafs Herr RÜDORFF bereits bestehendes zu reformieren sucht und leider im Sinne des Rückschrittes. Herr RÜDORFF wendet sich zunächst gegen die bisher angewendeten Stromquellen und besonders gegen die Anwendung von Maschinen- bezw. Akkumulatorenstrom und empfiehlt als neu die Anwendung von MEIDINGERschen Elementen, also diejenigen Batterien, mit welchen vor 12—15 Jahren die ersten Versuche ausgeführt wurden. Die Unzweckmäfsigkeit der Anwendung von Batterien und speciell der aus Meidinger gebildeten, habe ich wiederholt erwähnt, und haben die gemachten Erfahrungen nach und nach zur Einführung der Akkumulatoren geführt. Die Herren NISSENSON und RÜST[3] haben Herrn RÜDORFF neuerdings zu überzeugen gesucht, dafs auf Grund theoretischer Erwägungen, welche

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, Heft 1, 7 u. 23. Auf Veröffentlichung dieser Bemerkungen in genannter Zeitschrift mufs ich Verzicht leisten, da die Herren RÜST und NISSENSON mir mitteilten, dafs der Redakteur mehrere sachliche, gegen Herrn RÜDORFF bezw. gegen dessen Vorschläge gerichtete Stellen ihrer Abhandlung (Welches sind die zweckmäfsigsten Elektricitätsquellen zur Elektrolyse) einfach gestrichen habe, ohne die Autoren hiervon weiter in Kenntnis zu setzen.

[2] Mit Rücksicht hierauf habe ich mich s. Z. an eine Anzahl von Vertretern der Wissenschaft und Praxis gewendet, mit dem Ersuchen, ein Urteil über den Wert und die Anwendbarkeit der von mir angegebenen Methoden und Apparate abgeben zu wollen, und in der kürzlich erschienenen 3. Auflage meiner Elektrolyse, ohne auf die Auslassungen des Herrn RÜDORFF Bezug zu nehmen, die Aeufserungen aus den Kreisen der Grofsindustrie berichtet.

[3] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, Heft 15.

durch die Praxis vollauf bestätigt würden, MEIDINGERsche Batterien zu gedachtem Zwecke zu verwerfen und als geeigneteste Stromquelle die Akkumulatoren zu bezeichnen seien. Ohne die geringste Widerlegung dieser Ausführungen zu versuchen, erklärte Herr RÜDORFF in seiner letzten Publikation einfach, er halte die MEIDINGERschen Elemente für die geeignetesten. Die Empfehlung dieser Elemente ist als ein grofser Rückschritt zu bezeichnen, da infolge zu geringer Stromstärke die Ausführung elektrolytischer Bestimmungen wesentlich verlangsamt wird und infolge dieser Umstände nicht jede Methode angewendet werden kann.

Nach den eigenen Angaben des Herrn RÜDORFF beanspruchen die von demselben modifizierten Methoden anderer Chemiker etwa die dreifache Zeitdauer (14—16 Stunden) als bisher. Für die Bedürfnisse der Technik sind derartige Methoden überhaupt nicht verwendbar, da es, abgesehen von Genauigkeit, zur Kontrolle der Betriebe, Ankäufe von Erzen u. dergl. auf rasche Ausführbarkeit ankommt. Auch ist es unerfindlich, warum Herr RÜDORFF die MEIDINGERschen Elemente für Unterrichtslaboratorien empfiehlt, da die Versuche, der langen Zeitdauer wegen, während der Nacht ausgeführt werden müssen und der Studierende aufser stande ist, die Zersetzung in der Zelle zu verfolgen. Das Gelingen oder Nichtgelingen wird der Praktikant nie erklären können, ebensowenig wie derselbe lernen wird, was zu thun ist, wenn bei Ausführung eines Versuches Störungen innerhalb der Zelle sich zeigen oder das abgeschiedene Metall nicht die erforderliche Beschaffenheit besitzt.

In der dritten Auflage meines Lehrbuches habe ich bereits hervorgehoben, dafs die Akkumulatoren inzwischen mit Erfolg Verwendung gefunden haben, sowohl in wissenschaftlichen Instituten wie in den Laboratorien der Grofsindustrie.

Als ein zweiter grofser Rückschritt ist zu bezeichnen, dafs Herr RÜDORFF in seiner ersten Abhandlung und neuerdings in seiner letzten Mitteilung über diesen Gegenstand die Messung der Stromstärke für vollständig überflüssig erklärt, da ohne derartige Angaben die Methoden nicht wiederholt werden können. Nicht mit Unrecht hat man den ersten Publikationen über Elektrolyse den Vorwurf gemacht, dafs eine kurrente Durchführung der Methode n nicht möglich sei, ohne Angaben über Stromstärke und Spannung. LEDEBOER[1] äufsert sich im Jahre 1886 hierüber wie folgt:

[1] *Lumière electrique* 18. No. 40 p. 47.

D'après nous, ce que manque surtout aux indications qu'on trouve dans les auteurs, ce sont les mesures exactes, de sorte qu'il est bien difficil de répéter les experiences annoncès. L'absence de mesures est frappante l'orsqu'on lit les differents traités au sujet de l'analyse electrolytique.

Kiliani[1] stimmt mit Ledeboer darin überein, dafs durch den Mangel an exakten Mafsangaben die Methoden ihren Wert verlieren.

Die Richtigkeit des Gesagten beweisen eklatant die Veröffentlichungen des Herrn Rüdorff selbst. Anstatt die vorgeschriebenen Angaben über Stromstärke, Spannung der Stromquelle und Form der Elektroden zu befolgen, wählt Herr Rüdorff zunächst eine wesentlich andere Form des Gefäfses zur Aufnahme der zu elektrolysirenden Flüssigkeit und der positiven Elektrode und führt die Bestimmung selbst mit Elementen von sehr geringer Stromstärke aus. Neben der Stromstärke übt noch besonders die Spannung der angewendeten Stromquelle einen besonderen Einflufs auf die Beschaffenheit der Metallniederschläge aus. Während 2 Bunsensche Elemente oder 2 Akkumulatoren der von mir beschriebenen Art eine Spannung von circa 4 Volt besitzen, kann die von Herrn Rüdorff bevorzugte Meidingersche Batterie je nach Anzahl der Elemente und Schaltung (über letztere fehlt jede Mitteilung) zwischen 1—6 Volt (in runder Zahl) variieren, bei Anwendung von 1—6 Elementen. Der Einflufs der Spannung auf die Beschaffenheit der sich ausscheidenden Metalle ist Herrn Rüdorff gänzlich unbekannt, denn er kennt nur 3 Faktoren:[2] 1) die Intensität des Stromes, 2) die Konzentration der Lösung, 3) gewisse Zusätze, welche gemacht werden. Mit diesen Kenntnissen macht nun Herr Rüdorff die Erfahrung, dafs keine einzige Methode Stich hält, und glaubt derselbe sich berufen, die Methoden einer Kritik zu unterwerfen!

Wenn nun Herr Rüdorff, welcher die Angaben über Stromstärke vollständig ignoriert und den Einflufs der Spannung nicht kennend, noch Elektroden von ganz anderer Form als die vorgeschriebenen benutzen will, so mufste derselbe sich zunächst informieren, dafs alsdann noch die Stromdichte (Verhältnis der Stromstärke zur Polfläche, an welcher die Metallabscheidung erfolgt), welche auf die Beschaffenheit des Niederschlages

---

[1] *Berg- u. Hüttenmännische Zeitung.* 1886. 12.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892. 4.

von gröſster Bedeutung ist, in Betracht kam.[1] Im elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München sind die normalen Stromdichten für eine Anzahl von Metallbestimmungen nach meinen Methoden u. a. ermittelt worden.[2] Bei Berücksichtigung der Stromdichte kann jede Form der Elektrode gewählt bezw. die zur Abscheidung erforderliche Stromstärke abgeleitet werden. In meinem Lehrbuche ist auf diese Verhältnisse besonders aufmerksam gemacht und bemerkt worden, daſs alle Angaben über Stromstärken nur unter der Annahme zutreffend seien, daſs die Wiederholung der Versuche unter möglichst gleichen Verhältnissen bezüglich Form und Gröſse der Elektroden etc. ausgeführt würden.

Die drei Publikationen des Herrn Rüdorff bringen nun keine einzige von ihm erfundene Methode.[3] Der vermeintliche Fortschritt besteht vielmehr darin, daſs Herr Rüdorff eine Anzahl von bekannten Methoden derart modificiert, daſs dieselben bei Gebrauch der Rüdorffschen Elektroden und Meidinger-Elemente anwendbar sein follen. Hierzu ist peinliche Einhaltung der Vorschriften bezüglich der Maximalmenge des zu fällenden Metalls etc. für jeden einzelnen Fall durchaus erforderlich, so daſs diese Versuche höchstens dazu dienen können, die Möglichkeit der Abscheidung eines Metalls zu zeigen. Der Umstand, daſs nach den Rüdorffschen Vorschriften nur geringe Mengen der Metalle quantitativ abscheidbar und die Maximalmengen nicht zu überschreiten sind, machen dieselben für die Praxis kaum anwendbar. Nach den obigen Darlegungen sind indes die Rüdorffschen Vorschriften, abgesehen davon, daſs die Bestimmung wesentlich verlangsamt wird, als wertlos zu bezeichnen, da Maſsangaben über elektrische Gröſsen fehlen,

[1] Die Nichtbeachtung der Stromdichte erklärt auch den Ausspruch des Herrn Rüdorff (*Zeitschr. angew. Chem.* 1892, p. 4), daſs es zur Ausführung seiner Angaben gleichgültig sei, ob man eine Platinschale in Tiegelform (60 mm hoch und 75 mm Durchmesser) von 170 ccm Inhalt, oder eine halbkugelförmige Schale von **100 bis 150** ccm benutze!! Als positive Elektrode wählt Herr Rüdorff einen dicken Platindraht, an einem Ende zu einer in einer Ebene liegenden Spirale aufgewunden, die denkbar unpraktischste Form, da es darauf ankommt, den Querschnitt der zu elektrolysierenden Flüssigkeit zu verkleinern und den Widerstand derselben zu verringern. Aus diesem Grunde benutze ich seit mehreren Jahren eine Elektrode in Schalenform.

[2] Vergl. die 3. Aufl. meiner *Quantitativen Elektrolyse.*

[3] Die Methoden zur Bestimmung von Zinn und Platin, welche von mir herrühren, führt Herr Rüdorff ohne Nennung des Namens an.

so dafs es dem Zufall zu verdanken ist, wenn dritte Personen bei Wiederholung reussieren.

In der kürzlich erschienenen dritten Mitteilung[1] kommt nun Herr RÜDORFF zu der Einsicht, dafs die Stromstärke (Einsicht des Einflusses der Spannung und Stromdichte ist noch nicht vorhanden) insofern von Einflufs sei, als einige Metalle bei sehr schwachem Strom gar nicht, sondern nur von einer bestimmten Stromstärke an, sich auszuscheiden beginnen, aber bei gesteigerter Stromstärke (!!) das betreffende Metall sich schwammig, also unbrauchbar abscheide. Herr RÜDORFF beschliefst nichtsdestoweniger in seinen nachfolgenden Vorschriften, statt der Stromstärke nur die Anzahl der Elemente anzugeben. Um indes bei Anwendung einer anderen Elektricitätsquelle, so fährt Herr RÜDORFF fort, die Angaben (welche?) übertragen zu können, „will ich die Stromstärke meiner MEIDINGER-Elemente in Ampère ausdrücken". Vergleichen wir nun diese Messungen mit den früheren des Herrn RÜDORFF. Nach mehreren Messungen entsprechen:

2	Elemente	= 0.015 Ampère
3	„	= 0.026 „
4	„	= 0.034 „
5	„	= 0.040 „
6	„	= 0.046 „

Nach den früheren Messungen des Herrn RÜDORFF[2] entsprechen:

6	Elemente	= 1.9 ccm Knallgas
4	„	= 1.2 „ „
3	„	= 0.8 „ „
2	„	= 0.02 „ „

Letztere Angaben in Ampère umgerechnet, liefern:

6	Elemente	= 0.1820 Ampère
4	„	= 0.1149 „
3	„	= 0.0766 „
2	„	= 0.0019 „

Da diese Zahlen mit den von Herrn RÜDORFF zuletzt ermittelten durchaus nicht übereinstimmen, so beweisen die letzten Messungen eine starke Abnahme des Stromes der MEIDINGERschen Batterien und mithin die Unrichtigkeit aller Angaben des Herrn RÜDORFF, welche sich auf die Anzahl der anzuwendenden

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892. Dezemberheft 695.
[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892. 4.

Elemente beziehen. Herr RÜDORFF versichert trotzdem wiederholt, dafs für „unsere Zwecke“ die Angabe der Anzahl der Elemente ebenso genau sei, als die peinliche Mittteilung von so und soviel Kubikcentimetern Knallgas (das von den Chemiker allgemein adoptierte Verfahren) oder Ampère; es handle sich ja lediglich um Zwecke eines „praktischen“ Laboratoriums! Jeder, welcher sich wirklich ernst mit elektrolytischen Arbeiten beschäftigt und den Einflufs von Stromstärke, Spannung und Dichte kennen gelernt hat, wird die Bedeutung dieses Ausspruches ermessen.

Offenbar veranlafst durch einige rein sachliche Bemerkungen in der letzten Auflage meiner Elektrolyse, betreffend die von Herrn RÜDORFF gemachten Vorschläge, spricht sich nun Herr RÜDORFF in seiner 3. Mitteilung[1] über meine Methoden aus. Herr RÜDORFF bestreitet nicht, dafs die Anwendung von Oxalaten als Zusatz[2] in einigen Fällen zu guten Resultaten führen könne, aber als „Universalzusatz“ nicht anwendbar sei; man könnte auch die beste Methode „zu Tode hetzen“. Die Oxalsäure hat sich nun leider nicht zu Tode hetzen lassen, da ich, wie Herrn RÜDORFF bekannt sein dürfte,[3] für eine relativ grofse Anzahl (35% der Gesamtmenge), andere Bestimmungsmethoden auffinden mufste. Dies war nun weniger einfach, als vorhandene Methoden zu kritisieren und in unzweckmäfsiger Weise abzuändern. So haben die Versuche zur Bestimmung von Antimon und Zinn, sowie Trennung dieser Metalle, auch bei Gegenwart von Arsen, welche Methoden sich auch des Beifalls des Herrn RÜDORFF zu erfreuen haben, einen Zeitaufwand von etwa 2 Jahren erfordert. Über den Wert einer Universalmethode scheint Herr RÜDORFF sich keine Rechenschaft gegeben zu haben. Handelt es sich beispielsweise um die Analyse einer Substanz, welche Eisen, Aluminium, Kobalt, Nickel, Mangan, Cal-

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892. Dezemberheft.

[2] Oxalate dienen nicht als „Zusatz“, sondern zur Überführung in lösliche Doppelsalze, welche in bestimmter Weise durch den Strom zerlegt werden.

[3] Herr RÜDORFF benutzt z. B. die von mir herrührende Methode zur Bestimmung des Antimons aus dem Sulfodoppalsalz und andere von mir herrührende Methoden, welche auf anderem Prinzip beruhen. Die Bestimmung von Quecksilber vollzieht Herr RÜDORFF in einer mit Schwefelsäure als Salpetersäure angesäuerten Lösung, während ein Zusatz von Kochsalz oder Salzsäure zur direkten Zersetzung von Zinnober anwendbar ist, so dafs Lösung des Erzes und Fällung des Metalls gleichzeitig stattfindet. Die letztere von mir herrührende Methode wird u. a. in den Laboratorien der spanischen Staatsbergwerke zur Bestimmung des Quecksilbers angewendet.

cium und Phosphorsäure enthält, so wird durch Hinzufügen von oxalsauren Alkalien zunächst das Calcium ausgeschieden und durch Elektrolysieren der filtrierten Flüssigkeit direkt eine Trennung des Eisens, Kobalts und Nickels von Aluminium, Mangan und Phosphorsäure erzielt und die weitere Trennung nach den gegebenen Methoden ausgeführt. Die Durchführung dieser Analyse ist nun, abgesehen von dem oben erwähnten, nach den Vorschlägen des Herrn Rüdorff einfach unmöglich, da Herr Rüdorff zur Bestimmung des Eisens meine Methode, zur Bestimmung von Kobalt und Nickel wiederum eine andere Methode empfiehlt, deren Anwendung bei Gegenwart von Aluminium oder Mangan sowie Phosphorsäure gänzlich ausgeschlossen ist.

Über die Vorzüge der oxalsauren Doppelsalze ist bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet, und sind diese Vorzüge von kompetenter Seite auch anerkannt worden.

Über den weiteren Inhalt der dritten Mitteilung des Herrn Rüdorff kann ich kürzer hinweggehen, da Herr Rüdorff bei Wiederholung von Methoden anderer Chemiker aus den oben angegebenen Gründen wenig glücklich ist. Herr Rüdorff beklagt sich u. a., dafs die von mir angegebene Methode, Kupfer aus saurem Ammoniumoxalat zu fällen, zu einwandfreien Ergebnissen nicht geführt habe, da das erhaltene Kupfer dunkelbraun und fleckig sich ausscheide und die Fällung selbst länger als 14 Stunden in Anspruch nehme. Diese Äufserungen des Herrn Rüdorff werden die Praktikanten des hiesigen Laboratorium sehr ungläubig aufnehmen, da diese Bestimmung zu den ersten, also leichtesten Übungsaufgaben gehört. Die Praktikanten beginnen mit der Bestimmung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung, an welche die Fällung aus dem sauren oxalsauren Salz sich anschliefst. Herr stud. Bieleck hat heute noch unter meiner persönlichen Aufsicht, als zweite Übungsaufgabe, eine derartige Elektrolyse **innerhalb 85 Minuten** mit Erfolg ausgeführt! Das erhaltene Kupfer war rot und glänzend. Eingewogen wurden 0,8470 g Kupfervitriol und erhalten 0,2157 g Kupfer = 25,46 %.[1]

[1] Weitere am 12. Dezember von Herrn Bieleck ausgeführte Bestimmungen lieferten folgende Resultate: 0.8470, 1.0003, 0.9996 g Kupfervitriol gaben 0.2157, 0.2546, 0.2541 g Kupfer oder 25.46, 25.45, 25.42% Kupfer. Dauer der Elektrolysen **90 Minuten.** Das erhaltene Kupfer war rot und glänzend.

Kupfervitriol und Kupfer wurden auf einer gewöhnlichen Praktikantenwage abgewogen.

Am 29. Dezember führte der technische Chemiker Herr Alex. Gurtzmann,

Wenn nun Anfänger, welche die erste Elektrolyse ausführen, mit einer Methode guten Erfolg haben, weshalb gelingt es nicht Herrn RÜDORFF?

Der schönen Beschaffenheit des ausgeschiedenen Kupfers wegen benutzen wir diese Methode stets zum Verkupfern der Platinschalen, behufs Abscheidung von Zink auf denselben. Es gelingt, innerhalb 5 Minuten einen Überzug zu erhalten, eine Prozedur, zu welcher Herr RÜDORFF nach seinen eigenen Angaben etwa 3 Stunden gebraucht.[1] Herr RÜDORFF rügt ferner, dafs die Gegenwart von Chloriden und Nitraten bei Anwendung meiner Methode nachteilig wirke. Nun steht sowohl in der 3., als in den früheren Auflagen meiner Elektrolyse ausdrücklich, dafs zur Überführung in oxalsaure Doppelsalze, Sulfate am geeignetesten, weniger geeignet Chloride und Nitrate ganz ungeeignet sind! Die von Herrn RÜDORFF abgeänderte Methode ist nun auch bei Gegenwart von Chloriden nicht anwendbar und dennoch empfiehlt Herr RÜDORFF dieselbe.

Herr RÜDORFF erlaubt sich ferner, mir einen Vorwurf daraus zu machen, dafs meine Methoden mit zahlreichen Beleganalysen versehen sind und die auf Seite 211 meines Buches und in den *Ber. der Deutsch. Chem. Ges.* 1884, Seite 2471 angeführten Belege bis in die 4. und 5. Dezimale mit der angewandten Menge stimmten. Abgesehen davon, dafs dieses gerade an den beiden zitierten Stellen nicht der Fall ist, so weifs ich nicht, weshalb bei Anwendung einer exakten Methode und Ausführung dieses nicht möglich sein kann. Es erweckt die Vermutung, dafs Herr RÜDORFF, welcher für seine „tadellosen" Bestimmungen, wie Herr RÜDORFF sich ausdrückt, keinen einzigen Beleg bringt, genau stimmende Ergebnisse nicht erhalten konnte. Die in meinem Buch enthaltenen Analysen-Belege sind nicht allein von mir, sondern auch von meinen Assistenten und Schülern geliefert worden.

Es ist nicht zu verkennen, dafs dem Chemiker, welcher sich nie mit elektro-chemischen Arbeiten beschäftigt hat, das selbständige

---

welcher noch nie Elektrolysen ausgeführt hatte, als erste Übung die obige Methode unter meiner Leitung aus. Angewendet wurden: 1.0761 und 1.0382 g Kupfervitriol. Erhalten 0.2735 und 0.2636 g Kupfer = 25.42 und 25.38% Kupfer. Dauer der Elektrolysen **90 Minuten.** Das Kupfer war rot und glänzend.

[1] Die Anwendung von Alkohol nnd Äther zum Auswaschen der Metalle scheint Herr RÜDRRFF nicht zu kennen. Abgesehen davon, dafs die mit Wasser angefeuchteten Metalle beim Trocknen oxydieren, trocknet der mit Alkohol gereinigte Metallüberzug in wenig Minuten, im anderen Falle in 30—40 Minuten.

Einarbeiten zunächst schwer wird, und dafs das Gelingen elektrolytischer Analysen nicht allein von einer gewissen Geschicklichkeit, sondern auch von der genauen Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen abhängig ist. Thatsache ist indes auch, dafs die elektrolytische Analyse weniger Geschicklichkeit beansprucht, als die gewöhnliche Gewichtsanalyse, welche ebenfalls ohne Berücksichtigung der vorgeschriebenen Bedingungen nicht ausgeführt werden kann. In den letzten Jahren wurde das hiesige Laboratorium von einer grofsen Anzahl von Fachgenossen besucht, welche entweder auf Schwierigkeiten bei der Ausführung von Elektrolysen gestofsen waren oder sich die nötige Übung erwerben wollten. Die mit der Elektrolyse noch nicht vertrauten Chemiker konnten innerhalb 3—4 Wochen eine genügende Sicherheit erlangen, um die Methoden verwerten bezw. einführen zu können.

Aachen, den 10. Dezember 1892.

Über einen neuen Glühofen für sehr hohe Temperaturen.

Von

RICHARD LORENZ.

Mit 2 Figuren im Text.

Es ist bei vielen Arbeiten, welche in Porzellanröhren bei sehr hohen Temperaturen ausgeführt werden, wünschenswert, an verschiedenen Stellen des Rohres verschiedene Temperatur herzustellen, oder nach Belieben einen mehr oder weniger langen Teil des Rohres erhitzen zu können.

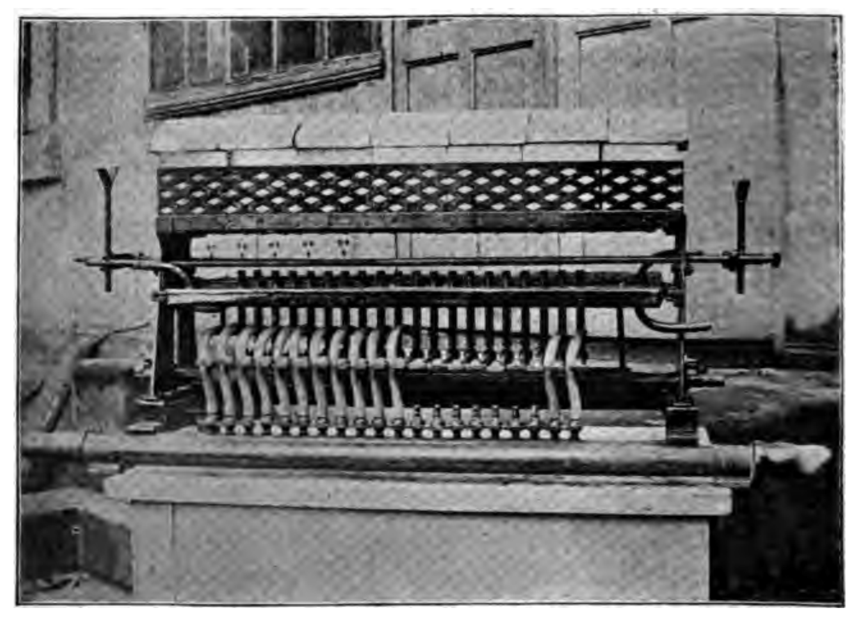


Fig. 1.

Der SCHLÖSINGsche Gebläseofen, sowie auch der FLETSCHERsche Injektorofen, — so gut sich dieselben bei Temperaturen bis etwa 1200° bewähren — erfüllen bei höheren Hitzegraden ihren Zweck nur wenig. Abgesehen davon, dafs eine Regulierung der Hitze an verschiedenen Stellen des Glührohres nicht möglich ist, ist es überhaupt schwer, mit diesen Öfen wirkliche Weifsglut zu erzielen. Bei

dem SCHLÖSINGschen Ofen ist es mir vorgekommen, dafs das Kupfer, aus welchem der trompetenförmige Brenner besteht, zu schmelzen, ja direkt zu brennen anfing, als ich ihn für Weifsglut benutzen wollte, so dafs wiederholt Versuche unterbrochen werden mufsten.

Um einen Apparat zu schaffen, welcher allen angedeuteten Bedingungen Genüge leistet, konstruierte ich einen neuen Ofen, der seit nun über einem Jahre im hiesigen chemischen Universitäts-Laboratorium in Thätigkeit gewesen ist und sich so gut bewährte, dafs ich nicht länger zögere, denselben nachfolgend zu beschreiben.

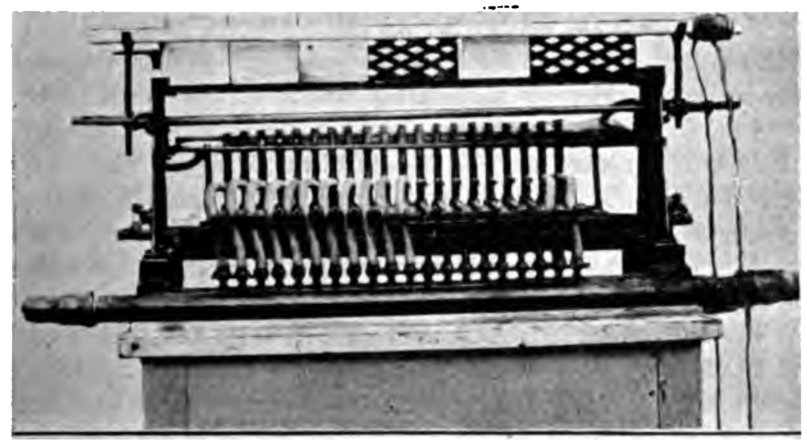


Fig. 2.

Der neue Ofen ist nach Art eines GLASERschen Verbrennungsofens gebaut, mit den zur Erzeugung von Weifsglut notwendigen Modifikationen. Es mufste zu diesem Zwecke innerhalb des Feuerraumes jede Stütze des Glührohres fortfallen; die einfachen Gasbrenner sind in ebensoviele einzelne Gebläseflammen umgewandelt

Die genauere Einrichtung des Ofens ist aus den beigegebenen Figuren ersichtlich.

Fig. I. stellt den Ofen vollständig dar, während in Fig. II. absichtlich einzelne Teile weggelassen sind.

Es besteht der Ofen aus zwei, aus starkem Eisenblech geschnittenen Seitenwänden, welche oben durch zwei dünne Eisenstangen

verbunden sind, unten aber einerseits (hinten) auf dem Boden stehen, andererseits (vorne) auf dem als Fufs dienenden Gaszuleitungsrohre aufgeschraubt sind, so dafs dieses, wie die Eisenstangen eine Verbindung und gegenseitige Festigung der Seitenwände bildet.

Dieses so erzeugte Grundgestelle des Ofens dient nun in seinem unteren Teile als Träger des Brennersystems. Oben auf dem ersteren befinden sich die beiden brückenartig konstruierten Muffelträger. Diese liegen auf den Seitenwänden des Gestelles auf und sind abnehmbar. In Fig. II. ist der vordere Muffelträger entfernt, der rückwärtige wird dadurch von seiner Innenseite sichtbar. Die beiden Muffelträger können parallel zu sich selbst verschoben werden, daher ist eine Vergröfserung oder Verkleinerung des Feuerraumes möglich.

Die Muffeln bestehen aus Seitenmuffeln und Deckmuffeln, sie sind alle aus Chamottemasse gefertigt. Die Seitenmuffeln bestehen aus massiven gradwandigen Klötzen, genau 10 cm lang, 10 cm hoch und 5 cm dick[1]; sie werden in den Muffelträgern aufgestellt. Die Deckmuffeln haben eine dachartige Form, sind an der Unterseite gerade, oben beiderseits abgeschrägt und in der Mitte mit Löchern versehen, welche den Flammen als Schornstein dienen. Die Deckmuffeln kommen oben auf die Seitenmuffeln zu liegen, eine andere Stütze für dieselben ist nicht vorhanden. (Vergl. Fig. I.).

Der Feuerraum des Ofens ist also allseitig gerade begrenzt, eine Eigenschaft auf der nicht zum wenigsten die Leistungsfähigkeit des Apparates beruht.

Das Brennersystem ruht in dem unteren Teile des Ofengestelles und ist vermöge eines daselbst befindlichen senkrechten Schlitzes so angebracht, dafs eine Verschiebung der Brenner höher oder tiefer herbeigeführt werden kann.

Die Brenner selbst sind auf das Luftzuführungsrohr aufgeschraubt. Jeder einzelne Brenner ist nach Art eines Gasgebläsebrenners konstruiert. Die äufsere, weitere, aus einem geraden Stück Rohr verfertigte Hülle dient der Zufuhr des Brenn- (Leucht-) Gases. Ein seitlicher Fortsatz an dem Brenner dient dazu, um das Gas zuzuleiten. Dem Ofen wird das Gas durch das eben erwähnte (vorne liegende) grofse Gaszuleitungsrohr zugeführt; auf diesem sind eine Reihe von Gashähnen befestigt. Dieselben werden mittelst Kautschukschläuchen mit den Brennerfortsätzen verbunden. Die Kautschukschläuche sind

[1] Die hier angegebenen Gröfsenverhältnisse können sehr bequem in den beigegebenen Figuren als Mafsstab zur Beurteilung der übrigen Gröfsen verwendet werden.

in den Figuren zu sehen, einige derselben sind absichtlich abgenommen, so dafs die Schlauchansätze sichtbar geworden sind.

In der Mitte jedes Brenners befindet sich ein ganz dünnes, Messingrohr, welches bis nahe an den oberen Teil des Brenners geht, d. h. etwas kürzer ist als dieser. Drei oben im Brenner angebrachte Stellschrauben erlauben es, dies Röhrchen sehr genau zentrisch einzustellen. Diesem Rohr entströmt die komprimierte Luft. Es endigt nach unten in den massiv hergestellten Brennerfufs, auf welchen die äufsere (Gas-) Hülle des Brenners aufgesetzt, während er selbst auf das Luftzuleitungsrohr aufgeschraubt ist. Ferner befindet sich hier ein Hahn, welcher die Luftzufuhr regelt. Diese Hähne (die Lufthähne) sind sehr langstielig gebaut, so dafs sie vorne hervorragen und die Griffe derselben genau über den Griffen der Gashähne zu liegen kommen. Die in den Figuren vorhandene obere Griffreihe besteht also aus den Luftzufuhrhähnen, die untere aus den Gashähnen.

Das zu glühende Rohr ruht auf zwei Klammern. Diese befinden sich auf den schon erwähnten Eisenstangen, welche die beiden Seitenwände des Gestelles miteinander verbinden, und sind darauf verschiebbar und abnehmbar angebracht. Sie können, wenn kurze Röhren verwendet werden sollen, auch in die Mitte des Ofens versetzt werden. Die Klammern sind in Figg. I. und II. deutlich sichtbar. Sie sind aufserdem so eingerichtet, dafs der Teil derselben, auf welchem das Rohr aufliegt, nach oben und unten verschoben werden kann, so dafs das Glührohr in dem Feuerraum gehoben und gesenkt werden kann.

Um die Kautschukschläuche, die Brenner und die darunter liegenden Lufthähne vor übergrofser Hitze zu schützen, sind an beiden Seiten des Ofens (vorn und hinten) grofse breite Kupferblechkästen angebracht, oben mit Asbestpappe bekleidet, durch welche, wenn der Ofen in Betrieb ist, Kühlwasser fliefst. In Fig. I. ist der vordere Kühler sichtbar, derselbe ist in Fig. II. entfernt worden. Die Enden des Porzellanrohres werden mit Bleikühlschlangen umwickelt.

Wie aus dieser Beschreibung ersichtlich, hat der neue Ofen vor allen bisherigen Konstruktionen folgende Vorteile voraus:

1. Das Glührohr läfst sich in dem Feuerraume genau einstellen, da es in demselben nach oben und unten verschiebbar ist.

2. Dasselbe gilt von den Brennern. Bei allseits richtiger Einstellung ist es daher möglich, grofse Hitzeffekte zu erzielen.

3. Da der Feuerraum schmäler oder breiter gemacht werden kann, sind Röhren von verschiedenem Durchmesser verwendbar.

4. Da die Muffeln einzeln entfernt werden können, die Glühröhrenträger verschiebbar sind, und jeder Brenner besondere Hähne hat, sind auch Röhren von beliebiger Länge (bis zu 1 m) verwendbar.

Jedes Rohr pafst also in den Ofen!

5. Das Feuer ist in der verschiedensten und feinsten Weise, wie bei einer organischen Elementaranalyse, regulierbar.

Die Ausführung dieses Ofens ist von der Firma Gerhardt (Marquarts Lager) in Bonn übernommen worden, und er wird in den von der Firma herausgegeben Katalog aufgenommen werden.

Das von dieser Firma gelieferte und nach meinen Zeichnungen gefertigte Probeexemplar dieses Ofens ist in dem sogenannten „Dampfdichteraum" des hiesigen chemischen Universitäts-Laboratoriums aufgestellt worden. Die notwendige Luftzufuhr besorgt der im Laboratorium vorhandene Gasmotor in Verbindung mit einer Luftkompressionspumpe.

Bei Verwendung von Flammen, die im leuchtenden (nicht angeblasenen) Zustande ca. 60 cm hoch aus den Brennern herausschlagen, und welche man mit $^3/_4$ Atmosphären Überdruck mit Luft niederbläst, erreicht man innerhalb fünf Minuten Weifsglut. Diese steigert sich während weiterer zehn Minuten bis zum Erweichungspunkt des Porzellans. Die Porzellanröhren senken sich dann vermöge ihres eigenen Gewichtes in der Mitte ein.

Zur Speisung von 9—10 Flammen gebraucht man bei Erzeugung von Weifsglut 2 cbm Gas in zehn Minuten — eine verhältnismäfsig geringe Menge —, während gleichzeitig 200 l Luft pro Minute erforderlich sind.

Ich habe in diesem Ofen Stahl, Eisenoxyd, reines metallisches Mangan mit Leichtigkeit geschmolzen. Krystallisiertes Silicium schmolz zu Kugeln, amorphes Bor sinterte.

Der Ofen eignet sich aber auch sehr gut für Operationen, die bei Rotglut oder heller Rotglut in Porzellanröhren ausgeführt werden, wie z. B. die verschiedenen Anwendungen der OERSTEDTschen Methode: Darstellung von Titanchlorid, Borchlorid u. dergl.

Die Temperaturen in diesem Ofen noch höher zu steigern, durch Anwendung eines Gemisches von Sauerstoff und Luft als Anblasegas, wäre ein leichtes.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium, 10. Oktober 1892.

Über die Flüchtigkeit des Mangans bei hohen Temperaturen.

Von

RICH. LORENZ und FR. HEUSLER.

Während man über den Schmelzpunkt des Mangans ziemlich genau unterrichtet ist, weifs man nichts von dem Siedepunkt dieses Metalles. Auch über die vor dem Siedepunkt eintretende merkliche Verflüchtigung des Mangans liegen nur spärliche ältere Angaben vor. P. JORDAN[1] bemerkt, dafs man in der Hütte von St. Louis bei Marseille, welche sich mit der Fabrikation von hochprozentigem Ferromangan beschäftigt, auf die Flüchtigkeit des Mangans aufmerksam geworden ist;[2] es sprachen dafür u. a. folgende Gründe:

1. Wenn man in gröfseren Entfernungen von der Gicht des Hochofens, in welchem das Ferromangan erzeugt wurde, den Flugstaub analysierte, so fand man ihn sehr reich an Mangan und dieses in ähnlichem Zustande wie Zinkstaub.

2. Die im Momente des Austritts farblosen Gichtgase werden rot, wenn sie verbrennen.

3. Beim Giefsen von Ferromangan entwickeln sich reichlich rote Flammen, ähnlich denjenigen der Bessemerbirne; es schlägt sich ein Rauch nieder, der Mangan enthält.

JORDAN erhitzte, um die Flüchtigkeit des Mangans im Laboratorium zu erweisen, Ferromangan im Tiegel auf Weifsglut und konstatierte eine Gewichtsabnahme des Metalls, verbunden mit einer prozentischen Abnahme des Mangangehaltes. Die Beobachtungen von P. JORDAN sind um so überraschender, als der Schmelzpunkt des Mangans sehr hoch liegt und somit eine sehr merkliche Verflüchtigung dieses Metalls bereits bei seinem Schmelzpunkt angenommen werden müfste.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob etwa eine derartige Verflüchtigung unter Mitwirkung von Kohlenoxydgas stattfindet,

---

[1] *Compt. rend.* **86**, 1374, (1878).

[2] Die Flüchtigkeit des Mangans in der Flamme des Knallgasgebläses haben J. N. LOCKYER und W. CH. ROBERTS beobachtet, vgl. J. (1875), 124.

welches bei allen Versuchen und Beobachtungen von P. JORDAN vorhanden war, in der Art, dafs sich eine in hoher Temperatur beständige und flüchtige Mangankohlenoxydverbindung bildet.

Wir überzeugten uns zunächst durch besondere Versuche, dafs Kohlenoxyd bei niedrigeren Temperaturen mit Mangan keine Verbindung eingeht, so wie dies nach den Entdeckungen von MOND beim Nickel und Eisen der Fall ist. Unsere Beobachtungen stehen durchaus im Einklang mit den inzwischen erschienenen Arbeiten von P. GUNTZ;[1] derselbe liefs Kohlenoxyd bei 350° auf Manganamalgam, sowie auf metallisches Mangan einwirken und konnte ebenfalls eine Bildung von Mangankohlenoxyd nicht wahrnehmen vielmehr wurde bei dieser Temperatur das Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohlenstoff reduziert.

Hieraus geht hervor, dafs das Mangan dem Kohlenoxyd gegenüber sich nicht analog dem Eisen und Nickel verhält, deren Kohlenoxyde sich bei niederer Temperatur bilden, bei höheren Temperaturen aber unbeständig sind. Es war daher sehr wohl denkbar, dafs das Mangan sich erst bei höherer Temperatur mit dem Kohlenoxyd zu einer flüchtigen Verbindung zu vereinigen vermöchte. Da die Existenz einer derartigen Verbindung für die Theorie des Bessemer- und anderer hüttenmännischer Prozesse von hervorragender Wichtigkeit gewesen wäre, so haben wir zunächst die

Einwirkung von Kohlensäure auf Mangan bei Weifsglut

untersucht. Es wurde hierzu ein kohlenstoffhaltiges Manganmetall verwandt, wie es seit einer Reihe von Jahren von der Isabellenhütte bei Dillenburg in den Handel gebracht wird, und dessen Zusammensetzung bei einem Gehalt von etwa 7 % Kohlenstoff nahezu der Formel Mn_3C[2] entspricht. Der Grund, warum gerade Kohlensäure zunächst als Reagens gewählt wurde, war, dafs man hoffte, die beiden Komponenten der Mangankohlenoxydverbindung im statu nascens, etwa nach der Gleichung:

$$Mn_3C + CO_2 = 3Mn + 2CO$$

zu erhalten.

[1] *Bull. soc. chim.* (1892), 275.

[2] Vgl. TROOST und HAUTEFEUILLE, *Ann. Chim. Phys.* [5], **9**, 60.

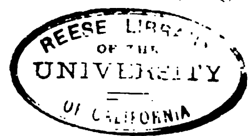
Zur Ausführung dieses sowie der folgenden Versuche bedienten wir uns des von dem einen von uns angegebenen neuen Gebläseofens.[1] Grob gepulvertes Mn_3C wurde in einem 2 dm langen Bisquitschiffchen in ein doppelt glasiertes, also gasdichtes[2] Porzellanrohr von 70 cm Länge eingeschoben, dessen eines Ende mit einem Apparat zur Entwickelung von trockener Kohlensäure verbunden war, und an das andererseits ein umgebogenes Rohr mit einer Metallspitze befestigt war, welche es ermöglichte, die austretenden Gase zu entzünden.

Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt war, wurde Weifsglut gegeben. Alsbald konnte man die an der Spitze austretenden Gase entzünden; die Flamme brannte während der ganzen Operation rein blau, sie erwies sich als eine Kohlenoxydflamme; auch spektroskopisch liefs sich die Anwesenheit von Mangan in derselben nicht nachweisen. Nach ½stündiger Weifsglut wurde im Kohlensäurestrom erkalten gelassen und hierauf das Rohr zerschlagen.

Das Schiffchen zeigte sich an der dem Gasstrom zugewandten Hälfte vollständig zerfressen, es befand sich hier ein klares, bräunlich gefärbtes Manganglas, während das Mangan selbst verschwunden war. Weiterhin in der Mitte des Schiffchens fanden sich kompakte, krystallinische Massen von Manganoxyden, dann Kugeln von geschmolzenem Mangan, die mit einer schwarzen Oxydschicht (MnO) überzogen waren, schliefslich dem anderen Ende des Schiffchens zu blanke, geschmolzene Kugeln von Mangan. Während somit in der ersten Hälfte des Schiffchens eine Oxydation von Mangan stattgefunden hatte, welche zur Bildung von MnO, bezw. Mangansilikaten führte, hatte die zweite Hälfte des Schiffchens sich in einer Kohlenoxydatmosphäre befunden, welche dort begann, wo die mit einer Oxydkruste bedeckten Metallkugeln lagen. Von hier ab bis weit über das Ende des Schiffchens hinaus war die innere Wandung des Porzellanrohres geschwärzt, während in der Oxydationszone die Wandungen des Rohres weifs geblieben waren.

Der schwarze Beschlag erwies sich als manganhaltig und enthält wohl das Metall in fein verteiltem Zustand ähnlich dem Zinkstaub. Es hatte somit in der That eine Verflüchtigung von

[1] Vgl. die vorstehende Abhandlung.
[2] V. Meyer.



metallischem Mangan bei Anwesenheit von Kohlenoxydgas stattgefunden. Zu dem gleichen Resultat führte die direkte

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mangan bei Weifsglut.

Grob gepulvertes Mn_3C wurde analog dem vorigen Versuche im trockenen Kohlenoxydstrom ½ Stunde auf Weifsglut erhitzt. Die CO-Flamme am Ende des Porzellanrohrs zeigte, mit dem Spektroskop beobachtet, weder beim Anwärmen, noch beim Abkühlen, noch während der Dauer der Weifsglut Manganlinien. Nach dem Erkalten im CO-Strome wurde das Rohr zerschlagen. Das Mangan fand sich unverändert und zu glänzenden Kugeln geschmolzen; nirgends war eine Verschlackung eingetreten, und das Schiffchen erwies sich als hart und nicht brüchig. Die Wandung des Rohrs war im ganzen Bereich des Schiffchens bis über das Ende desselben hinaus mit schwärzlicher manganhaltiger Masse beschlagen.

Verhalten von Mangan im Wasserstoffstrom bei Weifsglut.

Es ist durch die vorhergehenden Versuche bewiesen, dafs Mangan in der That bei Gegenwart von Kohlenoxydgas flüchtig ist. Nun konnte diese Erscheinung ihren Grund in der Bildung eines Mangankohlenoxyds haben, das indessen in Berührung mit dem Porzellan sich alsbald wieder unter Abgabe seines Kohlenoxydgehaltes zersetzt hatte; sie konnte aber auch durch die Flüchtigkeit des Metalls an sich erklärt werden. Es wurde daher untersucht, wie sich Mangan im Wasserstoffstrom unter denselben Bedingungen verhält. Trat hierbei ein Manganbeschlag nicht auf, so war die Bildung eines leicht flüchtigen und zersetzlichen Mangankohlenoxyds erwiesen.

Über gröblich gepulvertes Mn_3C wurde trockener Wasserstoff bei Weifsglut geleitet. Die Flamme am Ende des Rohres zeigte im Spektroskop weder beim Anwärmen, noch beim Abkühlen, noch während der Dauer der Weifsglut Manganlinien. Das Rohr zeigte sich nach dem Zerschlagen, wie bei dem vorigen Versuch, mit Mangan beschlagen; der Inhalt des Schiffchens bestand aus glänzenden Metallkugeln.

Die Flüchtigkeit des Mangans im Kohlenoxydstrom beruht also nicht auf der Bildung einer Kohlenoxydverbindung, da im Wasserstoffstrom dieselben Erscheinungen stattfinden.

Um dem Einwand zu begegnen, dafs eventuell eine Manganwasserstoffverbindung die Ursache der Flüchtigkeit des Metalls im Wasserstoffstrome sein könnte — abgesehen davon, dafs Spuren von solchen Verbindungen hier, wie beim Kohlenoxyd, doch wohl in die Flamme gelangt und dem Spektroskop nicht entgangen sein würden — wurde noch das

Verhalten von Mangan im Stickstoff bei Weifsglut untersucht, da flüchtige und aufserdem dissoziierende Metallstickstoffverbindungen nicht bekannt sind. Das Mangan wurde ähnlich wie bei den früheren Versuchen 1/2 Stunde in einem Strome von trockenem Stickgas, das zuvor ein mit Kupfer gefülltes glühendes Rohr passiert hatte, zur Weifsglut erhitzt. Eine Absorption von Stickgas war nicht zu bemerken, das Mangan verbindet sich also im Gegensatz zum Chrom nicht mit Stickstoff. Nach dem Zerschlagen des Rohres fand sich das Mangan unverändert zu Kugeln geschmolzen. Genau wie bei den früheren Versuchen war der manganhaltige Beschlag an den Wandungen des Rohres vorhanden.

Das Mangan ist also bei einer nur wenig über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur als Metall flüchtig.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium, 10. Oktober 1892.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über das Dichtigkeitsmaximum wässeriger Lösungen, von L. DE COPPET. (*Compt. rend.* **115**, 606—607.)

Verfasser spricht auf Grund seiner eigenen Untersuchungen und der Beobachtungen von DESPREZ folgende Gesetzmäßsigkeit aus: „Körper von ähnlicher Konstitution (unter Umständen auch solche von sehr verschiedener Zusammensetzung) zeigen dieselbe molekulare Erniedrigung des Dichtigkeitsmaximums.“ Das Gesetz gilt in denselben Grenzen, wie das Gesetz über die Gefrierpunktserniedrigung. Außerdem besteht eine Beziehung zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und der Erniedrigung des Dichtigkeitsmaximums. Die bisher untersuchten Substanzen lassen sich (mit Ausnahme des Alkohols und der Schwefelsäure) in drei Gruppen teilen: 1) Der Quotient $\frac{D}{C}$ (D = Erniedrigung des Dichtigkeitsmaximums, C = Gefrierpunktserniedrigung) ist = 4 bei ROH, $C_2H_2O_4$, NaCl, RCl, $CaCl_2$ und RJ. 2) $\frac{D}{C} = 8$ bei den Alkalisulfaten und dem Zucker; 3) $\frac{D}{C} = 12$ bei $CuSO_4$.

Die drei Werte für $\frac{D}{C}$ verhalten sich wie 1 : 2 : 3. *Rich. Jos. Meyer.*

Versuch einer einfachen theoretischen Erklärung von RAOULTs Gesetz der Dampfdruckerniedrigung, von F. G. DONNAN. (*Phil. Mag.* **34**, 411—414.) *F. W. Schmidt.*

Über die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Cadmium, Wismut und Blei im Falle einer Legierung mit anderen Metallen, von C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE. (*Journ. chem. soc.* **62**, 888—914.)

Von den Resultaten der ausführlichen Arbeit mögen drei Punkte hervorgehoben werden: 1) Beim Legieren von Metallen wird in den meisten Fällen der Erstarrungspunkt erniedrigt. 2) Der Erstarrungspunkt wird erhöht z. B. beim Auflösen von Silber in Cadmium, von Antimon in Zinn, von Antimon in Wismut. 3) Der Erstarrungspunkt bleibt unverändert, z. B. beim Legieren von Thallium mit Blei, Aluminium mit Blei. *F. W. Schmidt.*

Zur Elasticität der Gase, von C. PUSCHL. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 635—64[illegible].)

Zur Wärmeausdehnung des Wassers, von G. PUSCHL. (*Monatsh. f. Chem.* **1**[illegible], 440—449.)

Bisher unbeachtete Schlußfolgerungen aus AMAGATS Versuchen. *Moraht.*

Zur Stöchiometrie der Lösungen, von GUSTAV JÄGER. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 483—497.) *Moraht.*

Anorganische Chemie.

Über eine begrenzte Reaktion, von ALBERT COLSON. (*Compt. rend.* **115,** 657—659.)

Da der Reaktionsverlauf zweier Körper wesentlich von dem Lösungsmittel abhängig ist, untersucht Verf. die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf verschiedene in wasserfreiem Benzol gelöste Metallsalze. Er erhält dabei aus $HgCl_2$ ein Sulfochlorür von der Formel $HgCl_2, 2HgS$, aus Ammoniak und Quecksilberjodid den Körper $HgJ_2, 2NH_3$. Schwefelsilicium reagiert gegen Quecksilberchlorid, bez. Quecksilbercyanid unter Bildung von Chlorsilicium, bez. Siliciumcyanid. *Rosenheim.*

Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur, von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* **13,** 615—622.).

Verfasser weist nach, daſs Stickoxyd schon unter 900° um einige Prozente dissociiert, bei 1200° aber bis zu 60 Prozent zerlegt wird im Sinne der Gleichung: $6NO = N_2 + 2N_2O_3$, und widerlegt damit eine Angabe von C. LANGER und V. MEYER, das Stickoxyd bliebe beim Erhitzen auf 900° und 1200° unverändert. Vgl. auch *Diese Zeitschr.* 1. 459, 460. Ref. *Moraht.*

Die Bedingungen der Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure, von V. H. VELEY. (*Proc. Roy. Soc.* **52,** 27—54.)

VELEYS Resultate lassen sich folgendermaſsen zusammenfassen: 1. Die Bildung einer Verunreinigung der salpetrigen Säure durch Stickstoffoxyd, welche an der bekannten gelben Farbe leicht zu erkennen ist, beginnt bei gröſserer Konzentration der Säure schon bei Temperaturen von 30° und bei geringerer Konzentration zwischen 100° bis 150°, selbst wenn die salpetrige Säure nicht unnötigerweise dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. 2. Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Salpetersäure, $2NO + HNO_3 + H_2O = 3HNO_2$, ist als umkehrbar zu betrachten, vorausgesetzt, daſs die Säure genügend verdünnt und die Temperatur niedrig genug ist. Unter diesen Bedingungen tritt Gleichgewicht zwischen den Massen der Säuren ein, wenn das Verhältnis der ersteren zu letzteren ungefähr gleich 9 : 1 ist. In Wirklichkeit variiert das Verhältnis ein wenig nach der einen oder anderen Seite, je nach den Versuchsbedingungen. Bei stärker konzentrierten Säuren und höheren Temperaturen werden die Zersetzungen komplizierter und tiefergehend. 3. Das Verhältnis der Veränderung in Lösungen, welche sowohl salpetrige Säure als auch Salpetersäure enthalten, ist proportional der Masse der sich zersetzenden salpetrigen Säure. Die diese Vorgänge veranschaulichende Kurve ist hyperbolisch und folgt dem Ausdruck

$$\text{I.}\ \frac{dC}{dT} = -\frac{C^2}{M}$$

Die beobachteten Werte für C, d. h. die Konzentrationen der salpetrigen Säure stimmen (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen) überein mit jenen, die sich aus der Differentialgleichung I. berechnen. Das Verhältnis der Massen von salpetriger Säure zu Salpetersäure bedingt die mehr oder weniger rasche Zersetzung, welche um so gröſser ist, je mehr salpetrige Säure die Flüssigkeit enthält. In dem besonderen Fall, daſs die Flüssigkeit durch Einwirkung von Stickoxyd auf Salpetersäure dargestellt worden, wobei die Herstellung von Lösungen mit ähnlicher Konzentration weniger Schwierigkeit darbietet, konnte

gezeigt werden, daſs, wenn die Temperatur in arithmetischer Proportion zunimmt, die Zersetzung in geometrischer fortschreitet, gemäſs der Gleichung

$$II. v_t = v_1 K^{(t - t_1)};$$

der Wert für K ist 0.0158.

Ein davon verschiedenes Verhalten zeigen die Lösungen der salpetrigen Säure beim Eintreten der Gasentwickelungen und bei der Einwirkung auf Metalle.

F. W. Schmidt.

Über die Bereitung von reinem Jod, von C. MEINEKE. (*Chem.-Zt.* **16**, 1219—1220, 1230—1233). —

MEINEKE untersucht in kritischer Weise die verschiedenen Verfahren zur Darstellung von reinem Jod und findet, daſs durch Oxydation von Jodkalium durch jodsaures Kalium in saurer Lösung abgeschiedenes Jod sich als gleichwertig mit dem Normal-Jod nach STAS erweist. Dabei besitzt diese Methode den Vorzug, daſs sie bequemer und, weil sie keine jodhaltigen Nebenprodukte giebt, auch ökonomischer ist. Ferner wird gezeigt, daſs Jod aus einer Lösung, welche Jod-Halogene oder Jodcyan enthält, vollkommen frei von diesen ausgefällt und durch Auswaschen von denselben vollständig getrennt werden kann, daſs auſserdem durch Sublimation mit Jodkalium aus chlor-, sowie bromhaltigem Jod ein von jenen Halogenen durchaus freies Jod sich darstellen läſst; ist der Gehalt an fremden Halogenen nur sehr gering, so genügt einmalige Sublimation mit Jodkalium, bei gröſseren Gehalten muſs die Sublimation wiederholt werden. Schlieſslich giebt MEINEKE noch eine Methode zur Reinigung von Jod an, welche sich vom MUSSETschen Verfahren dadurch unterscheidet, daſs als hochsiedende Flüssigkeit eine Lösung von Chlorcalcium angewandt und nur so viel Jodkalium hinzugefügt wird, daſs die Lösung mäſsig stark braun gefärbt ist, und weiter dadurch, daſs MEINEKE die hochsiedende Flüssigkeit ansäuert, um eine Überführung von Jodcyan in Blausäure zu bewirken. Es wird daher beim Verfahren MEINEKES zur Reinigung von Jod durch Schmelzen des letzteren in einer hochsiedenden Chlorcalcium-Lösung unter Zusatz von Jodkalium und Salzsäure das Jodcyan vollständig entfernt. Weniger vollständig dagegen ist auf eine Entfernung von Chlor und Brom bei seinem Verfahren zu rechnen, jedoch zeigt sich der Gehalt an beiden derartig herabgedrückt, daſs zu ihrer Elimination ein einmaliges Sublimieren mit Jodkalium und Baryumoxyd, sowie zur Gewinnung eines rückstandfreien Jods eine Umsublimation ohne Zuschlag genügt. *F. W. Schmidt.*

Über das Vorkommen und die Bildung von Glaubersalz in den Kalibergwerken von Kalusz, von ROMAN ZALOZIECKI. (*Monatsh. f. Chem.* [illegible] 504—509.)

Die natürliche Bildung von Glaubersalz aus Chlornatrium und Kainit in den Bergwerken von Kalusz wird durch Versuche, in denen die natürlichen Bedingungen in jenem Bergwerk künstlich nachgeahmt sind, experimentell bewiesen.

Moraht.

Über die Dissociation des Baryumsuperoxydes, von H. L. CHATELIER. (*Compt. rend.* **115**, 654—655.)

Während bisher angenommen wurde, daſs die Dissociation des Baryumsuperoxydes durch Wärme wesentlich vom Druck abhängig sei, zeigt Verfasser, daſs die Verhältnisse viel verwickelter sind und daſs die Anwesenheit von Wasser in Gestalt von Hydratwasser für die Dissociation notwendig ist. *Rosenheim.*

Die spezifische Wärme des Aluminiums, von J. W. RICHARDS. (*Journ. Franklin Inst.* **133**, 121—124.).

Die Bestimmung der spezifischen Wärme des Aluminiums nach drei Methoden ergab als wahren Wert 0.2220 bei 0° C., bei 20° 0.2240 und 100° 0.2320. Die Untersuchung bestätigt die früheren Resultate von MALLET und NACCARI.

Moraht.

Die graue Modifikation des Zinns, von E. HJELT. (*Chem.-Zt.* **16**, 1197—1198.)

Diese graue Modifikation des Zinns, welche sich bildet, wenn das Metall grofser Kälte ausgesetzt wird, hat das spez. Gew. 5.8 (spezifisches Gewicht des gewöhnlichen Zinns 7.3) und besitzt eine rötlich graue Farbe, sowie stängelig-krystalline Struktur. *F. W. Schmidt.*

Über eine neue Jodverbindung des Bleies, von MAX GRÖGER. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 510—515.)

Durch Mischen von 10 g Jod, in 100 ccm Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 50 g Bleiacetat in 150 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol, Stehenlassen, Filtrieren und Ausfällen mit 1 l Wasser erhält man einen braunroten Niederschlag. Derselbe erwies sich als $Pb_2J_2J_3O$, also als Trijodbleioxyjodid. *Moraht.*

Eine Methode, die Sulfarsensäure von der Sulfoxyarsensäure zu trennen, von LE ROY W. MC. CAY. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 372—375.)

Die Methode gründet sich darauf, dafs beim Ansäuern einer Lösung von sulfarsensaurem Alkali mit Schwefelsäure oder Salzsäure das Salz sofort unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Arsenpentasulfid zersetzt, während in einer sehr verdünnten und einer stark abgekühlten Lösung eines sulfoxyarsensauren Alkalis beim schwachen Ansäuern lediglich die Sulfoxyarsensäure ohne irgendwelche Abscheidung in Freiheit gesetzt wird. *F. W. Schmidt.*

Behelfe zum Schmelzen und zur richtigen Dichtebestimmung des Tellurs, von E. PRIWOZNIK. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes.* [1892], 529—531.)

Um das durch Ausfällung mit schwefliger Säure erhaltene Tellurpulver zu einem Regulus zusammenzuschmelzen, bedient man sich am besten eines in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasenen harten Gasrohres, in welchem man das Metall im Wasserstoffstrom schmilzt. Genaue Bestimmungen des spezifischen Gewichts verschiedener so erhaltener Reguli, die zur Austreibung der in den Poren festsitzenden Luft vorher mit Wasser ausgekocht waren, ergaben für das Tellur im Mittel ein spezifisches Gewicht von 6.2459, das mit dem von BERZELIUS gefundenen Werte von 6.245 sehr gut übereinstimmt. *Rosenheim.*

Über die Dissoziation der Ferriphosphate durch Wasser und Salzlösungen, von BR. LACHOWICZ. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 357—370.)

Wasser übt eine zersetzende Wirkung auf Ferriphosphate aus, deren Grad von der Temperatur und der Menge abhängt. Viel stärker zersetzen alkalisch reagierende Salzlösungen, geschwächt wird die Dissoziation durch sauer reagierende Salze. *Moraht.*

Einige neue Nickelmineralien, von STEPHEN H. EMMENS. (*Journ. Amer. chem. soc.* **14**, 205—211.)

Verfasser analysierte einige Nickelmineralien aus dem Sudbury-Distrikt, Ontario, Canada, die sich als neue Nickelferromineralien erwiesen:

1. Folgerit, bestehend aus 29—35 % Ni, 34—27 % Fe und 43—31 % S, entsprechend der Formel $NiFeS_2$.

2. Blucit, enthaltend 3.5—3.8 % Ni, 39—43 % Fe und 52—55 % S, entsprechend $Fe_{12}NiS_{26}$ oder $(Fe, Ni)S_2$ mit dem Verhältnis Fe : Ni = 12 : 1.

3. Whartonit, bestehend aus 5.4—6.3 % Ni, 46—40 % Fe und 48—53 % S, entsprechend Fe_7NiS_{16} der $(Fe, Ni)S_2$ mit dem Verhältnis Fe : Ni = 7 : 1. *Moraht.*

Über ein neues Doppelsalz und seine Existenzbedingungen in Berührung mit Wasser, von W. Meyerhoffer. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 716—741.)

Eingehende Beschreibung der Darstellung und Eigenschaft eines neuen Doppelsalzes $CuCl_2 . LiCl . 2H_2O$ Dasselbe ist granatrot, wird beim Erhitzen fast violett und erscheint bei starker Abkühlung rosenrot. Aufser den braunroten Verbindungen $CuCl_2 . HCl . 3H_2O$ und $CuCl_2 . 2HCl . 5H_2O$ ist es das einzige wasserhaltige Kupfersalz, das nicht grün oder blau ist. Es ist anzunehmen, dafs das Wasser mit dem Chlorlithium verbunden ist. *Moraht.*

Über Doppelhalogenverbindungen des Goldes, von Emil Petersen. (*Journ. prakt. Chem.* **46**, 328—335.)

Bei der Einwirkung eines raschen Chlorstromes auf fein verteiltes Gold ohne Zufuhr äufserer Wärme, aber mit Zurückhaltung der Reaktionswärme wird nach Petersen, wesentlich Golddoppelchlorid Au_2Cl_4, nebst kleineren Mengen des Trichlorides gebildet. Das Golddoppelchlorid giebt beim Behandeln mit abgekühltem Alkohol Trichlorid an diesen ab, während nach Petersen der Rest aus Monochlorid besteht, welches jedoch durch längere Einwirkung des Alkohols teilweise in Gold und Trichlorid zersetzt wird. — Ebenso soll nach Petersen das Thomsonsche Doppelbromid Au_2Br_4 existieren, entgegen den Resultaten von Krüss und Schmidt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 2634. *Journ pr. Chem.* [2.] **38**, 77), welche diese Doppelhalogenverbindungen als Gemische betrachten. *Hofmann.*

Isolierung einer Verbindung von Gold und Cadmium, von C. T. Heycock und F. H. Neville. (*Journ. chem. soc.* **62**, 914—916.)

Die dargestellte Legierung von Gold und Cadmium, welche die Formel AuCd besitzt, ist von silberweifser Farbe mit einem Stich ins Graue, so ziemlich ähnlich dem Cadmium. Sie ist ferner sehr spröde und hat schön krystallinen Bruch. Kalte Salpetersäure (2 Teil Säure auf 1 Teil Wasser) greift sie kaum an, heifse Salpetersäure greift jedoch energisch an, ebenso wirkt heifse Salzsäure.

F. W. Schmidt.

Über einige dreifache Legierungen. VI. Teil. Legierungen von Aluminium mit Blei (oder Wismuth) und Zinn (oder Silber), von C. R. A. Wright. (*Proc. Roy. Soc.* **52**, 11—27.)

Der Verfasser stellt seine Resultate zusammen in folgender Tabelle:

Unmischbare Metalle	Lösendes Metall	Approximatives Verhältnis
Blei und Zink	Zinn	$PbZn_6$
„ „	Silber	Pb_2Zn
Blei und Aluminium	Zinn	Pb_2Al_7
„ „	Silber	Pb_3Al
Wismuth und Zink	Zinn	$BiZn_{10}$
„ „	Silber	$BiZn_2$
Wismuth und Aluminium	Zinn	$BiAl_{10}$
„ „	Silber	Bi_2Al

F. W. Schmidt.

Analytische und angewandte Chemie.

Über eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen infolge Verwendung von Gasflammen, von AD. LIEBEN. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 286—298.)

In den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases befindet sich reichlich Schwefelsäure, die beim Eindampfen von Lösungen auf dem Wasserbade teilweise von diesen aufgenommen wird, besonders bei Benutzung von Schutztrichtern. Reichlicher erfolgt die Aufnahme beim Eindampfen über freier Flamme, sowie beim Aufschliefsen mit $KNaCO_3$. Der Grad der Aufnahme wechselt mit der Natur der eingedampften Lösung; sie ist am stärksten durch basische Lösungen und die Salze flüchtiger organischer Säuren, schwächer durch neutrale Salze starker Säuren, noch geringer durch Wasser und am geringsten durch saure Lösungen und freie Salzsäure. Das Leuchtgas war frei von Schwefelwasserstoff; neben Schwefelsäure bildete sich auch schweflige Säure. Diese Beobachtungen weisen auf eine bedeutende Fehlerquelle bei vielen Analysen hin. (Vgl. auch PRIWOZNIK, *Diese Zeitschr.* **2**, 466. Ref.) *Moraht.*

Erkennung und Bestimmung von Kalium auf spektroskopischem Wege, von F. A. GOOCH und T. J. HART. (*Journ. of Anal. and Appl. Chem.* **6**, 46—59.)

$^1/_{750}$ mg Kalium läfst sich spektroskopisch neben Natrium bei einer Spaltweite von 18 mm entdecken, $^1/_{1000}$ mg bei einer solchen von 23 mm. Eine quantitative Bestimmung ist ausführbar durch fortgesetztes Verdünnen einer Normalkaliumlösung, bis sie mit der zu untersuchenden Lösung eine gleich helle Kaliumlinie zeigt. *Moraht.*

Trennung von Eisen, Mangan und Calcium durch die Acetat- und Brom-Methode, von R. B. RIGGS. (*Journ. of Anal. and Appl. Chem.* **6**, 94—100.)

Die bekannten Trennungsmethoden von Fe, Mn und Ca sind unter folgenden Umständen recht genau:

Zur Fällung des Eisens als basisches Acetat ist ein grofser Überschufs des Acetats besser zu vermeiden, weil dadurch Reduktion eintreten könnte; auch ist der Niederschlag nicht zu lange zu digerieren. Bei der vorhergehenden Neutralisation der Acetatlösung ist eine geringe Oxydation von Mangan, und deshalb auch eine geringe Manganfällung kaum vermeidlich; zur Verhütung derselben ist die Gegenwart von Ammonsalzen günstig. Zur Fällung des Mangans versetzt man am besten die heifse, vorher ammoniakalisch gemachte Lösung mit Bromwasser, wodurch die Fällung schneller und vollständiger wird. *Moraht.*

Die Fällung der Thonerde bei Gegenwart von Lithiumsalzen, von K. und E. SPONHOLTZ. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 521—522.)

Die Fällung wird ausgeführt durch kurzes Kochen der mäfsig verdünnten, mit essigsaurem Ammon versetzten Flüssigkeit auf dem Dampfbade, wobei die schwach saure Reaktion durch Zufügen von Ammoniak während des Erhitzens erhalten wird. Das abfiltrirte basische Aluminiumacetat wäscht man mit heifsem, etwas Ammonacetat haltigem Wasser aus; nach ein-, höchstens zweimaliger Fällung ist der Niederschlag lithionfrei. *F. W. Schmidt.*

Über die Bestimmung von Thonerdephosphat durch Fällung aus seinen Lösungen durch Ammon und durch Alkaliacetate, von C. GLASER. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 383—388.)

Zur quantitativen Bestimmung des Antimons und über den Goochschen Tiegel, von Th. Paul. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 537—543.)

Paul beschreibt u. a. ein Luftbad, um das in einem Goochschen Tiegel abfiltrierte Antimonpentasulfid zur Überführung in Trisulfid im Kohlensäurestrome bequem erhitzen zu können. *F. W. Schmidt.*

Bemerkung über die quantitative Bestimmung von Arsenik, von Albert B. Prescott. (*Journ. Amer. chem. soc.* **14**, 223—225.)

Einige Ratschläge und Erscheinungen bei möglichst genauer Bestimmung des Arsens nach der Berzelius-Marshschen Methode. *Moraht.*

Über die Bestimmungsmethode des Stickstoffs nach E. Boyer von C. Arnold und K. Wedemeyer. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 388—389.)

Verfasser erklären das Verfahren Boyers, sowie die Rufflesche und Tamm-Guyardsche Methode der Stickstoffbestimmung für unbrauchber.

F. W. Schmidt.

Eine leicht ausführbare Methode der Stickstoffbestimmung in Nitraten von C. Arnold und K. Wedemeyer. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 389 bis 392.)

Verfasser modifizierten die von Arnold erweiterte Will-Varrentrappsche Methode dahin, dafs die Verbrennungsröhren (45 cm lang) hinten auf 5 cm Länge mit einem Gemisch von 1 Teil Natriumformiat mit 9 Teilen Natronkalk beschickt werden, worauf die 25 bis 28 cm lange Schicht des zu untersuchenden Körpers, gemischt mit einer Mischung gleicher Teile Natriumformiat, Natronkalk, krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat nebst zwei Teilen entwässertem Natriumthiosulfat, sowie wieder eine 10 cm lange Schicht von Natronkalk und Natriumformiat folgt. *F. W. Schmidt.*

Über die Wirkung des Eisen-Kupferpaares auf Nitrate und Nitrite in schwefelsaurer und chlorwasserstoffsaurer Lösung, von K. Ulsch (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 392—404.)

Die in der Abhandlung entwickelte Bestimmung von Stickstoff ist im Originale nachzusehen. *F. W. Schmidt.*

Beiträge zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl von C. Arnold und K. Wedemeyer. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 525—533.)

F. W. Schmidt.

Zur Phosphorsäurebestimmung nach Spica von C. Arnold und K. Wedemeyer. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892] 603.)

M. Spica hat (*Gaz. chim.* 12, 117) eine mafsanalytische Phosphorsäurebestimmung angegeben, nach der aus einer neutralen Lösung die Phosphorsäure mittelst Kaliumferrisulfat in der Kälte unter Zusatz von Salicylsäure als Indikator ausgefällt werden soll. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasschlacke soll die Schlacke mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und die freigemachte Phosphorsäure durch absoluten Alkohol ausgezogen werden. Verfasser stellen durch Prüfung der Methode fest, dafs das Verfahren sowohl wegen seiner Umständlichkeit wie wegen der Ungenauigkeit der Resultate nicht zu empfehlen ist.

Rosenheim.

Über die Trennung und Bestimmung der Pyro- und Metaphosphorsäure von G. v. Knorre. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892] 639—641.)

Verfasser bestimmt Pyrophosphat, indem er eine Lösung des alkalisch reagierenden Salzes $Na_4P_2O_7$ unter Zusatz von Methylorange, oder Tropaeolin

bis zur der neutralen Reaction mit Säure titriert. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung $Na_4P_2O_7 + 2HCl = Na_2H_2P_2O_7 + 2NaCl$.

Naturgemäfs läfst sich umgekehrt das neutral reagierende saure Pyrophosphat nicht mit Alkali titrieren, da schon bei Zusatz geringer Mengen Alkalis in der neutralen Lösung die alkalische Reaktion auftritt. Doch kommt man hier zum Ziele, wenn man unter Zusatz von neutraler Chlorcalciumlösung mit Kalkwasser titriert nach der Gleichung

$$Na_2H_2P_2O_7 + CaCl_2 + Ca(OH)_2 = Ca_2P_2O_7 + 2NaCl + 2H_2O.$$

Zum Nachweis der Pyrophosphorsäure bei Anwesenheit von Metaphosphorsäure benutzt Verfasser das verschiedene Verhalten beider Körper gegen Zinksulfatlösung, mit der die erstere einen weifsen Niederschlag giebt. Zur quantitativen Trennung beider Körper eignet sich jedoch diese Methode nicht. Endlich giebt Verfasser noch einige Notizen über Zersetzung von Metaphosphtalösungen in Pyrophosphat und über die Darstellung von saurem Pyrophosphat.

Rosenheim.

Über die Phosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken von A. F. JOLLES. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 516.) *F. W. Schmidt.*

Phosphorbestimmung durch Neutralisation des „gelben Niederschlages" mit Alkali von C. E. MANBY. (*Journ. of Anal. and Appl. Chem.* **6**, 82—85.)

Der Phosphorgehalt in Stahl, Roheisen und Erzen läfst sich bequem ermitteln durch Titration mit Normal-Ammonmolybdat-Lösung in Salpetersäure, sowie durch Titration des reinen phosphormolybdänsauren Ammons mit Normalalkali bis zur Lösung. *Moraht.*

Über die Bestimmung des Schwefels, von GEORGE CRAIG. (*Journ. of Anal. and Appl. Chem.* **6**, 43—45.)

Der Schwefel im Stahl und Roheisen läfst sich bequem bestimmen durch Kochen mit HCl, Auffangen des fortgehenden H_2S in ammoniakalischem H_2O_2, Ansäuern und Fällen der gebildeten Schwefelsäure als $BaSO_4$. Pyrite werden mit reinem Zinkstaub erhitzt, wobei etwa vorhandenes Sulfat nicht reduziert wird, der gebildete H_2S in NaOH aufgefangen, diese mit $FeCl_3$ versetzt, mit HCl angesäuert und das entstandene $FeCl_2$ mit Bichromat titriert. (Vergleiche hierzu P. JANNASCH und K. ASCHOFF, *diese Zeitschr.* **1**, 261. Ref.) *Moraht.*

Bemerkung zur Bestimmung des Schwefels in Schlacken, von JOSEPH TORREY. (*Journ. of Anal. and Appl. Chem.* **6**, 86.)

Einige analytische Bestätigungen für obige Methode von CRAIG.

Moraht.

Über den mikroskopischen Nachweis der Kohle in ihren verschiedenen Formen und über die Übereinstimmung des Lungenpigments mit der Rufskohle, von J. WIESNER. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 371—410.)

Eingehende mikroskopische und teilweise chemische Untersuchung der verschiedenen Kohlenarten und des schwarzen menschlichen Lungenpigments. Für die interessanten Unterschiede der Kohlensorten, auch in ihrem Verhalten gegen Chromsäure, mufs auf das Original verwiesen werden. *Moraht.*

Neutralitätszustand, von ALFRED H. ALLEN. (*The Analyst.* **17**, 215—219.)

Weitere Beobachtungen über das Verhalten vieler Indikatoren gegen zahlreiche Säuren und Alkaloide. Vergl. *diese Zeitschr.* **2**, 475. Ref. *Moraht.*

Zur Jodometrie, von TH. SALZER. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 376—381.)

Betreffs der zu benutzenden Natriumthiolsulfat-Lösungen bemerkt SALZER: 1. Eine aus chemisch reinem Salze richtig bereitete und sorgfältig aufbewahrte $^1/_{10}$ N-$Na_2S_2O_3$-Lösung kann so lange als Urmafs dienen, als eine herausgenommene Probe nach Versetzen mit Jodlösung in schwachem Überschufs durch Baryumnitrat nicht getrübt wird. 2. Diese Lösung wird durch einen Zusatz von 0.2 Prozent (verwittertem?) Ammoniumcarbonat lange Zeit vor Zersetzung fast vollständig geschützt, giebt aber erst dann zuverlässige Zahlen, wenn der Titer nach verschiedenen Verfahren übereinstimmend festgestellt ist, und nur so lange, als die Lösung selbst durch Baryumnitrat nicht getrübt wird. *F. W. Schmidt.*

Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure, von G. VENTUROLI. (*L'Orosi* **15**, 85—88) nach *Chem. Centralbl.*

Die HCN wird durch einen H-Strom in eine Silberlösung getrieben und mit Ferrocyankalium das überschüssige Silber bestimmt. Aus $Hg(CN)^2$ wird durch SH_2 die Säure frei gemacht und nach dem Ansäuren mit Weinsäure mit $CaCO_3$ neutralisiert, (um $FeCy_6H_4$ und $FeCy_6H_3$ zu binden). Die übergetriebene HCN wird durch Wismutnitrat gewaschen und, wie oben, bestimmt. *Hofmann.*

Die gewichtsanalytische Titerstellung der Normalsäuren, von H. ECKENROTH. (*Pharm. Ztg.* **37**, 317—318) nach *Chem. Centralbl.*

Verfasser empfiehlt zur schnellen und exakten Titerstellung aller Normalsäuren, nach dem Abdampfen mit überschüssigem reinen NH_3, die getrockneten NH_4Salze zu wägen. *Hofmann.*

Volumetrische Bestimmung der an Alkalien gebundenen Schwefelsäure, von G. CHERIX. (*Chem. Ztg.* **16**, 885) nach *Chem. Centralbl.*

Durch $Ba(OH)^2$ wird SO_4Ba gefällt. Durch CO^2 schlägt man den überschüssigen Baryt nieder und titriert das Alkalikarbonat. *Hofmann.*

Mafsanalytische Bestimmung der alkalischen Erden und einiger schwerer Metalle, von D. VITALI. (*L'Orosi* **15**, 81—85) nach *Chem. Centralbl.*

Verfasser titriert die Lösungen von neutralen Salzen der Erdalkalimetalle, sowie von Schwermetallen, welche von Alkalikarbonaten vollständig gefällt werden, mit einer titrierten Lösung von Natriumkarbonat mit Phenolphtaleïn als Indikator. *Hofmann.*

Mafsanalytische Bestimmung des Goldes, von GIAMBATTISTA FRANCESCHI. (*L'Orosi* **15**, 112—115) nach *Chem. Centralbl.*

Man löst ca. 6 g Zinn in reiner Salzsäure auf, versetzt mit Seignettesalz und einem geringen Überschufs von $NaHCO^3$. Der Wirkungswert wird mit Jod bestimmt. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$3K_2SnO_2 + 2AuCl_3 + 3H_2O = 3K_2SnO_3 + 2Au + 6HCl.$$

Hofmann.

Mafsanalytische Bestimmung der löslichen Sulfide, von D. VITALI. (*L'Orosi* **15**, 109—112) nach *Chem. Centralbl.*

Man versetzt die zu bestimmende Sulfidlösung mit etwas Phenolphtaleïn und titriert mit einer zehntelnormalen Lösung von krystallisiertem Zinksulfat bis farblos. Karbonate werden mit Chlorbaryum gefällt und im Filtrate mit Zinkacetat das gelöst gebliebene Sulfid bestimmt. Bei Gegenwart von freiem SH_2 wird zunächst mit Jodlösung der gesamte SH_2 bestimmt, dann nach der Entfernung des freien und halb gebundenen SH_2 (durch Kochen) der als Sulfid vorhandene SH_2 bestimmt. *Hofmann.*

Eine Methode, Thallium durch Titration zu bestimmen, von K. SPONHOLZ. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 519—520.)

Das Prinzip der Methode beruht auf der Umwandlung von Thalliumoxydulsalzen in Thalliumoxydsalze vermittelst Bromwasser (ca. 1/6 normal) in saurer Lösung. *F. W. Schmidt.*

Elektrolytische Trennungen, von EDGAR F. SMITH und D. L. WALLACE. (*Journ. of Anal. and Appl. Chem.* **6**, 87—93.)

Vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 333. Ref. *Moraht.*

Über die Thermometer zur Bestimmung niedriger Temperaturen, von P. CHAPPUIS. (*Arch. sc. phys. nat. Genève* **28**, (1892) 293—301.)

Das einzig zuverlässige Thermometer für niedrige Temperaturen ist das Wasserstoffthermometer; da dessen allgemeine Anwendung nicht thunlich ist, werden gewöhnlich Alkoholthermometer zu dem bezeichneten Zweck benutzt. Diese sind jedoch — wie eine Vergleichung mehrerer eigens für die Untersuchung hergestellter Instrumente mit dem Wasserstoffthermometer zeigte — wenig genau; besser entsprachen den gestellten Anforderungen Toluol-Thermometer (Siedepunkt 110°). Versuche mit noch höher siedenden Flüssigkeiten (Äthylbenzol, Siedepunkt 134°) werden in Aussicht gestellt. *Rich. Jos. Meyer.*

Ein schneller Dialysator, von C. E. LINEBARGER. (*Journ. of Anal. and Appl. Chem.* **6**, 33—35.)

Die Anwendung von Asbest zum Filtrieren, von W. P. BARBA. (*Journ. of Anal. and Appl. Chem.* **6**, 35.) *Moraht.*

Ein neuer selbstthätiger Filtrier-Apparat, von F. A. HOFFMANN. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 413—415.)

Der Apparat erscheint recht brauchbar. *F. W. Schmidt.*

Ein neuer Verbrennungsofen, von FRITZ FUCHS. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 571—572.) *Rosenheim.*

Über einen kontinuierlich wirkenden Gasentwickelungs-Apparat, von A. v. KALECSINSKY. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 544—548.)

Die vom Verfasser vorgeschlagene Verbesserung an DEVILLE und KIPPschen Apparaten scheint recht empfehlenswert zu sein. *F. W. Schmidt.*

Gasentwickelungs-Apparat, von W. REATZ. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 415—416.)

Dreifuſs von Glas, von W. REATZ. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 417.) *F. W. Schmidt.*

Apparat zur Gewinnung der in Wasser absorbierten Gase durch Kombination der Quecksilberpumpe mit der Entwickelung durch Auskochen, von F. HOPPE-SEYLER. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 367—372.)

Es muſs auf die Lektüre des Originals verwiesen werden. *F. W. Schmidt.*

Ein Wasser-Gutachten, von FERD. FISCHER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 572—576.) *Rosenheim.*

Reinigung von Abwässern durch Eisensulfat von A. und P. BUISINE. (*Compt. rend.* **115**, 661—664.)

Das nach dem Verfahren der Verfasser sehr billig darzustellende Eisensulfat (vergl. *Diese Zeitschr.* **2**, 275) eignet sich besser als alle anderen Chemikalien zur Reinigung von Abwässern. *Rosenheim.*

Eine besondere Reaktion des Wassers aus dem Niagarastrom, von EDWARD GUDEMAN. (*Journ. Amer. chem. soc.* **14**, 221—222.)

Das Destillat aus dem alkalischen, oder neutralen Niagarastromwasser zeigt merkwürdigerweise stets eine saure Reaktion, deren Ursprung noch nicht aufgeklärt ist. *Moraht.*

Über die Aufnahme freien Stickstoffs durch Pflanzen, von TH. SCHLOESING und EM. LAURENT. (*Compt. rend.* **115**, 659—661 und 732—735.)

Die Analysen und Depressionen der Feuerungs- und Röstgase in Idria, von F. JANDA. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw.* [**1892**] 553—557.) *Rosenheim.*

Pyrite als Material für die Schwefelsäure-Industrie, von WM. H. ADAMS. (*Journ. of Anal. and Appl. Chem.* **6**, 9—23, 72—82.)

Die Benutzung von Fluroiden in der Alkohol-Industrie, von LEO BAEKELAND. (*Journ. Amer. chem. soc.* **14**, 212—220.) *Moraht.*

Chemische Analyse des Aluminiums, von ALFRED E. HUNT, GEO. H. CLAPP und JAMES O. HANDY. (*Journ. anal. and Appl. Chem.* **6**, 24—33.)

Die gewöhnlichen Verunreinigungen im Aluminium des Handels sind Silicium, Eisen und Kupfer, aufserdem Titan und Chrom. Verfasser geben die besten analytischen Methoden an, diese Verunreinigungen zu erkennen und zu bestimmen. *Moraht.*

Über die Rolle des Chlorcalciums bei der WELDONschen Braunsteinregenerierung von G. LUNGE und B. ZAHORSKY. (*Zeitschr. angew. Chem.* [**1892**] 631—636.)

Es ist schon lange bekannt, dafs die Gegenwart einer erheblichen Menge von Chlorcalcium bei der WELDONschen Regenerierung von Mangandioxyd aus Chlorlaugen für das Gelingen des Verfahrens von grofser Bedeutung ist. Bisher hatte man angenommen, dafs Chlorcalcium dadurch den Prozefs befördere, dafs es mehr Kalk in Lösung bringe (als Calciumoxychlorid), als durch Wasser allein geschehen würde, und dadurch die Ausfällung des Calciummanganits erleichtere. Verfasser stellen nun durch zahlreiche Versuche, die mit Hülfe eines Apparates angestellt sind, der die Versuchsbedingungen der Praxis möglichst wiedergiebt, fest: 1) welche Mengen Chlorcalcium für den Prozefs am vorteilhaftesten sind, 2) wie das Chlorcalcium wirkt. Sie finden, dafs ein Zusatz von 3 Molekülen Chlorcalcium auf jedes Atom Mangan das zweckmäfsigste Verhältnis herstellt. Unterhalb 3 Molekülen Chlorcalcium geht die Oxydation ganz erheblich langsamer vor sich; über 3 Moleküle zuzusetzen, gewährt keinen wesentlichen Vorteil, wenn auch die Operation im ganzen um so günstiger verläuft, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist. Das Chlorcalcium löst einen Teil der in der Lauge suspendierten $Mn(OH)_2$ auf, und dies wirkt zuerst nachteilig auf die Oxydation des ungelösten $Mn(OH)_2$. Je mehr $CaCl_2$ vorhanden ist, desto mehr $Mn(OH)_2$ geht in Lösung und desto mehr macht sich die verzögernde Einwirkung geltend. Allmählich entsteht aber doch immer mehr MnO_2, das sich nun auch teilweise im $CaCl_2$ zu einer braunen Flüssigkeit auflöst, in der die Oxydationswirkung eine beschleunigte ist. So wird in einer gewissen Zeit die verzögernde Wirkung der MnO-Lösung durch die beschleunigende der MnO_2-Lösung aufgehoben, und später wird die letztere sogar vorwaltend, vorausgesetzt, dafs genügend $CaCl_2$ vorhanden ist. *Rosenheim.*

Bücherschau.

V. v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie. Siebente Auflage neu bearbeitet von Prof. Dr. H. Klinger. Bonn. Verlag von Friedrich Cohen.

Das kurze anorganische Lehrbuch von Richter ist seit Jahren ein trefflicher Ratgeber für Studierende der Chemie in den ersten Semestern, und auch die vorliegende Auflage ist zum Studium für jüngere Chemiker wegen der guten Auswahl an wissenswerten Thatsachen im speziellen Teile des Buches warm zu empfehlen. — Was die theoretischen Abschnitte anbetrifft, so erscheinen dem Referenten auch in dieser Auflage des Richterschen Lehrbuches die allgemeinen Grundzüge im besonderen in Bezug auf die atomistische Hypothese und Molekulartheorie (pag. 70—79 und 181—184) nicht in so einfacher und klarer Weise dargestellt, wie es für ein kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie erwünscht ist.

Krüfs.

Berzelius und Liebig, ihre Briefe von 1831—1845 mit erläuternden Einschaltungen aus gleichzeitigen Briefen von Liebig und Wöhler, sowie wissenschaftlichen Nachweisen, herausgegeben mit Unterstützung der Kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften von Justus Carrière. München und Leipzig. Verlag von J. F. Lehmann. Preis *M.* 6.—.

Die Lektüre dieses Briefwechsels zwischen Berzelius und Liebig hat den Referenten auf das lebhafteste gefesselt. Es sind die in diesem Briefwechsel enthaltenen Briefe Liebigs sehr wertvolle Ergänzungen zu dem Briefwechsel zwischen Wöhler und Liebig, wenn man sich ein vollständiges Charakterbild von Liebig entwerfen will. Während in dem von E. Wöhler und A. W. v. Hofmann veröffentlichten Briefwechsel die Briefe in gewisser Auswahl mitgeteilt wurden, sind im vorliegenden Werke die Briefe nach Carrière wortgetreu wiedergegeben, und auch an Stellen heftigerer Erregung ist nichts geändert. „Darin liegt ja der Reiz von Briefen und ihr Unterschied von Abhandlungen, dafs sie mehr und offener der augenblicklichen Stimmung Ausdruck geben.“ So sehen wir hier Liebig von leidenschaftlichstem Feuer im Kampf um das Wahre erfüllt, und als wirklich charakteristisch für die Liebigschen Briefe sind einige Zeilen aus einem vor fünf Jahren im Wöhler-Liebig-Briefwechsel nicht abgedruckten Briefe, den Liebig im Jahre 1838 an Wöhler schrieb. Liebig sagt: „Ich kann nicht, wie viele, die kälteres Blut haben, aus der Sache heraustreten, oder sie als etwas Fremdes geben, sondern ich gebe mich selbst, wenn ich es thue, mit allen Fehlern und allen Mängeln, aber auch mit allem Feuer, das mich verzehrt.“

Ihm gegenüber tritt in den Briefen Berzelius' die Ruhe des älteren nordischen Fachgenossen im Urteil über wissenschaftliche Dinge wie über Menschen um so mehr hervor, und die anorganischen Leserkreise werden im besonderen die Briefe

von Berzelius lebaft wegen des häufig lediglich anorganisch-wissenschaftlichen Inhaltes fesseln. Man sieht, welch aufserordentliche Arbeitskraft Berzelius bei Untersuchung einer so grofsen Anzahl von Elementen, die durch ihn zuerst eingehendere Bearbeitung fanden, aufzuwenden, die Energie besafs. Am treffendsten ist der ganze Briefwechsel durch einige Worte von Justus Carrière aus dem Schlusse des Vorwortes zu charakterisieren:

„So kurze Zeit dieser briefliche Verkehr auch dauerte, bei der Aufrichtigkeit und Herzlichkeit, mit der er geführt wurde, giebt er ein vollständiges, in sich abgeschlossenes Bild von Berzelius und Liebig, von ihrer Persönlichkeit, ihrer Denkungsart und Thätigkeit. —

Gerade die Eigenschaften aber, welche Berzelius und Liebig von Anfang an so sehr aneinander bewunderten, die beiderseitige unbedingte Offenheit und Wahrheitsliebe, und dabei die kalte und klare Ruhe des älteren Mannes auf der einen, die Lebhaftigkeit der Phantasie und die Reizbarkeit des jüngeren auf der anderen Seite mufste später in dem Verhältnis der beiden Männer, bald nachdem es sich bis zum innigsten Freundschaftsbund gesteigert, einen Gegensatz hervorrufen, der von Verschiedenheit der Meinung in wissenschaftlichen Fragen schnell bis zur persönlichen Entfremdung führte.

Wir verfolgen das Schicksal in ihren Briefen, wir sehen sie immer von neuem dagegen ankämpfen und nehmen Anteil an ihrem Streben, das durch wissenschaftliche Streitfragen gelockerte Band persönlich um so fester zu schlingen, während wir doch mit jedem Briefe mehr erkennen, dafs und warum diese Bemühen scheiten mufs. Es wird deshalb nicht nur der Chemiker oder Physiolog, sondern auch, wer sich entschliefst, die ihm fremden Formeln, die rein chemische Mitteilungen zu überschlagen, den Briefwechsel mit Interesse lesen. Denn es ist das Geistes- und Empfindungsleben zweier der hervorragendsten Männer unseres Jahrhunderts, das diese Briefe widerspiegeln.“ *Krüfs.*

Anzeigen.

Darstellung und spezifisches Gewicht des krystallisierten Uran-Dioxydes.

Von

W. F. Hillebrand.[1]

Wöhler hat Uran-Dioxyd UO_2 als schwarzes krystallinisches Pulver durch Verdampfen von Uranylchlorid, UO_2Cl_2, mit überschüssigem Chlornatrium und Salmiak und Schmelzen des trockenen Rückstandes dargestellt. Uhrlaub[2] glaubte, dafs die so erhaltene Substanz Stickstoff enthielte und nahm für dieselbe auf Grund einer sehr ungenügenden Stickstoffbestimmung als wahrscheinliche Formel: $U_{10}N_4O_{18}$ an. Dieselbe verlangt 2,05% Stickstoff, wogegen Uhrlaub kaum über 1% bei einer einzigen Bestimmung durch die Natronkalk-Methode fand. Das Rohr erweichte während des langen Glühens in so hohem Grade, dafs man die Operation unterbrach, bevor aller Stickstoff abgegeben war. Nach Uhrlaub soll die nach Wöhlers Methode dargestellte Verbindung beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ammoniak entwickeln.

In Anbetracht der Gegenwart von Stickstoff im Uraninit wurde es wünschenswert, Uhrlaubs Arbeit einer Kontrolle zu unterwerfen, und deshalb stellte ich das vermutete Oxynitrid wiederholt nach Wöhlers Methode dar, wobei wechselnde Mengen von Chlornatrium und Salmiak zur Anwendung kamen. Das Schmelzen geschah stets, bis auf einen oder zwei Fälle, in einem grofsen bedeckten Platintiegel über einem Vielbrenner (15 fach), und in einzelnen Fällen traf man besondere Vorsichtsmafsregeln, während des ganzen Schmelzprozesses, der in keinem Falle über 40 Minuten fortgesetzt wurde, gänzlichen Ausschlufs der Luft zu sichern. Die Menge an reinem Uranylchlorid, die für jede einzelne Reduktion benutzt wurde, wechselte, obwohl man sie nie genau bestimmte, zwischen sieben und zwölf Gramm. Der Platintiegel wurde durch das in Freiheit gesetzte Chlor etwas, jedoch unbedeutend, angegriffen.

---

[1] Nach dem Manuskript deutsch von Hermann Moraht.

[2] Die Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff, Inaugural-Dissertation, Göttingen, 1861.

Ohne zu nahe auf die Details bei den zahlreichen Versuchen einzugehen, sei erwähnt, dafs die Farbe des Reduktionsproduktes nach völligem Ausziehen mit heifsem Wasser und etwas schwacher Salzsäure in verschiedenen Schattierungen vom Tiefbraun bis zu höchst glänzendem Schwarz wechselt, je nach dem Grad der feinen Verteilung der oktaedrischen Krystalle und dem Prozentgehalt an Dioxyd, den sie enthalten. In dem Grade, in welchem Luft Zutritt ins Innere des Tiegels hatte, wird der Prozentgehalt an Dioxyd geringer und wächst der Gehalt an Trioxyd, und diese Verschiedenheit bringt eine Steigerung der Undurchsichtigkeit, eine Abnahme des spezifischen Gewichtes und einen Farbenwechsel in den pulverisierten Krystallen vom Braun zum dunklen Grünschwarz mit sich. Sind die prächtig reflektierenden Krystalle, wie es häufig der Fall war, verhältnismäfsig grofs, so ist die Farbe für das unbewaffnete Auge schwarz, ob nun das Oxyd UO_3 in einiger Menge zugegen oder gänzlich abwesend ist, aber unter dem Mikroskop sind diese ganz oder nahezu von Trioxyd freien Krystalle tiefbraun bei durchfallendem Licht, wenigstens an den Kanten. War die Luft gänzlich ausgeschlossen, so ist die Reduktion in Wirklichheit quantitativ, und Wasser oder Salzsäure entziehen lediglich Spuren von Uran.

Ungeachtet der sorgfältigsten qualitativen Prüfungen konnte aus keinem der verschiedenen Reduktionsprodukte auch nur eine Spur von Ammoniak durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhalten werden; auch gewann man keine genügende Gasmenge nach den Methoden, die zur Freimachung von Stickstoff aus Uraninit[1] von mir benutzt werden, um qualitativ Stickstoff nachzuweisen. In einem Falle erhielt man ein Volum von 1,5 ccm Gas aus 1,06 g Substanz; aber auch dies mag äufseren Ursprung besitzen. Demnach scheint es, dafs das Oxynitrid von Uhrlaub nicht existiert. Sein Nitrid U_3N_4 ist nicht untersucht worden, und es ist unwahrscheinlich, dafs eine fernere Arbeit in dieser Richtung in naher Zukunft unternommen werden kann.

In nahezu allen gewonnenen Präparaten wurde UO_2 bestimmt, und in einigen auch geringe Mengen an unlöslicher Substanz und an Platin. Glühen im Sauerstoffstrom dient für alle praktischen Zwecke zur Bestimmung von UO_2[2], doch ist die Titration mit

---

[1] *Bull. U. S. Geological Survey*. No. 78. pag. 56, 1889—90. *Chem. News* **64**, 245, (1891).

[2] Erhitzen unter Rotglut an der Luft ist gewöhnlich ganz so wirksam zur Umwandlung von UO_2 in U_3O_8 als starkes Erhitzen in Sauerstoff. Zur

Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung genauer, wenn die Lösung vollkommen gelungen war. Die folgenden Bestimmungen des Dioxydes wurden alle, wenn nicht anders angegeben, auf letztere Weise ausgeführt. Für die sorgfältigen spezifischen Gewichts-Bestimmungen bin ich Herrn L. G. Eakins verpflichtet. Dieselben sind zum Zwecke besserer Übersicht auf Wasser von 4° C. und den leeren Raum reduziert worden. Sie sind besonders interessant, weil sie zeigen, dafs das höchste bisher erhaltene spezifische Gewicht von Urandioxyd, 10.15 von Ebelmen, aus dem Oxyd, das durch Glühen von Uranoxalat bei Abwesenheit von Luft dargestellt war, viel zu niedrig ist. Die Tabelle ist nach dem steigenden spezifischen Gewicht geordnet, während die erste Kolumne die Reihenfolge der Darstellung der Proben angiebt.

No.	Spezifisches Gewicht			Prozente UO_2	
	Gefunden	Temperatur	Reduziert auf Wasser von 4° C. und den leeren Raum		
X	10.18	?	10.15	56.96	
I	10.50	19.1	10.47	66.89	
III	10.67	22.2	10.64	—	
VI	10.86	23	10.82	97.69	
V	10.88	28.5	10.83	94.61	97.9 durch Glühen an der Luft.
XI	10.87	18.8	10.85	—	
VII	10.895	22.2	10.86	97.02	
XII	10.94	30.3	10.88	98.42	Kein Pt gefunden.
IV	10.92	20.5	10.89	86.05	
IX	11.00	27.6	10.95	99.38	Pt wurde gefunden.
II	11.01	20.2	10.98	78.97	77.46 durch Glühen an der Luft; Pt gefunden.
VIII	—	—	—	99.10	

Die Tabelle erfordert einige Erklärungen, in erster Linie über den Einflufs der unbedeutenden Mengen an Platin und Kieselsäure, die man in einigen Präparaten fand, auf das spezifische Gewicht.

Umsetzung grofser Mengen oder grober Pulver dürften mehrere Oxydationen, auf welche stets — mit Ausnahme der letzten — Reduktion im Wasserstoff erfolgt, erforderlich sein, und dies trifft ebenfalls zu, wenn das Glühen in Sauerstoff bei Rotglut stattfindet.

Darstellung speciell jener Uranverbindungen passend, welche kein Alkalimetall enthalten.

Zusammenfassung. Die oben im Detail gegebenen Resultate lassen sich folgendermaſsen zusammenfassen:

Das Uran-Oxynitrid von UHRLAUB existiert nicht, oder läſst sich wenigstens in der von ihm beschriebenen Weise nicht darstellen.

Das spezifische Gewicht des krystallisierten Urandioxydes UO_2 ist weit höher, als man bisher annahm; es ist keinesfalls geringer als 10,95 und möglicher Weise gleich 11, bezogen auf Wasser von 4° C. und auf den leeren Raum.

Laboratory of the U. S. Geological Survey, Washington. D. C. Nov.

Ein weiteres Beispiel der Isomorphie von Thorerde und Uran-Dioxyd.

Von

W. F. Hillebrand.[1]

Versuche, ein Präparat ähnlich einem künstlichen Uraninit durch Schmelzen von Thorerde, einer Uran-Verbindung und Bleioxyd mit Borax darzustellen, erwiesen sich als erfolglos, jedoch waren die Resultate fernerer Untersuchung ohne Bleioxyd einigermaſsen interessant. Ohne den Gang der Untersuchung chronologisch mitzuteilen, sei über die Experimente im einzelnen wie folgt berichtet.

Die Schmelzungen wurden über einer Gebläselampe in einem kleinen Platintiegel dargestellt, der in einen schützenden Mantel zur Steigerung der Hitze eingesetzt war. Es war unwesentlich, welches Uranoxyd man anwandte, da die höheren einen Sauerstoffverlust erfuhren, sobald das Schmelzen begann, wie sich durch das fortgesetzte Auftreten von hellen Flecken an der Oberfläche, hervorgerufen durch aufsteigende Glasblasen, beobachten lieſs. Das Erhitzen wurde von 18 Stunden an bis zu zwei oder drei Tagen fortgesetzt, je nach der Menge des zu verflüchtigenden Borax, wobei das Fortschreiten der Krystallisation von Zeit zu Zeit durch Eintauchen und Herausziehen eines Platinstabes und Untersuchung des erkalteten Tropfens, der an ihm hing, festgestellt ward. Nach Bildung einer reichlichen Ausbeute an Krystallen wurde die erkaltete Schmelze mit Wasser und verdünnter Essig- oder Salzsäure aufgenommen, welche mit der Zeit die Trennung alles Löslichen bewirkten. Der Rückstand bestand stets aus pechschwarzen, krystallinischen Gebilden, welche im allgemeinen in gitterartigen Aggregaten gruppiert und bisweilen deutlich in Oktaedern krystallisiert waren.

Zwei Krystallausbeuten, die durch Schmelzen des Oxydes U_3O_8 allein mit Borax dargestellt waren, ergaben folgende Resultate:

I. 5 g U_3O_8, 5 g Borax-Glas; Dauer des Schmelzens 24 Stunden. Spezifisches Gewicht des Produktes bei 17° C. 10.70, oder 10.676 auf Wasser von 4° C. und den leeren Raum reduziert.

---

[1] Nach dem Manuskript deutsch von Hermann Moraht.

Zusammensetzung.

UO_2	94.50
UO_3	3.38
SiO_2	0.06
Na_2O	0.36
	98.30

II. 5 g U_3O_8, 7 g Borax-Glas; Dauer des Schmelzens 24 Stunden. Gewicht des Produktes 4 g, Spezifisches Gewicht bei 20°6 C. 10.77, oder 10.74 auf Wasser von 4° C. und den leeren Raum reduziert.

Zusammensetzung.

UO_2	95.25
UO_3 u. s. w.	4.75
	100.00

Das Resultat nach langem Schmelzen eines Uranoxydes mit Borax ist, wie hiernach ersichtlich, in Wirklichkeit die Bildung von krystallisiertem Urandioxyd. Der angeführte Verlust ist wahrscheinlich hauptsächlich verursacht durch Borsäure, die entweder als Natrium- oder Uran-Borat, von den Krystallen eingeschlossen, vorhanden war. Das hohe spezifische Gewicht der Produkte befindet sich in Übereinstimmung mit den Resultaten, die in der vorhergehenden Abhandlung über die Darstellung und das spezifische Gewicht des krystallisierten Urandioxydes mitgeteilt sind.

Das Aussehen der Krystalle wurde in keiner Weise durch isomorphe Beimengung von Thorium verändert, doch liefs ihre Löslichkeit in Salpetersäure merklich nach, je mehr der Prozentgehalt an diesem Elemente wuchs, und zwar so weit, dafs saures Kaliumsulfat benutzt werden mufste, um in einem oder zwei Fällen Lösung zu bewirken.

III. 7 g UO_2, 0.71 g ThO_2, 7 g Borax-Glas. Spezifisches Gewicht 10.57 bei 17°5 C., oder 10.55 auf Wasser von 4° C. und den leeren Raum reduziert.

Zusammensetzung.

ThO_2	9.87
UO_2	74.44
UO_3	13.91
FeO	0.07
Na_2O	0.38
	98.67

IV. 7 g U_3O_8, 1.4 g ThO_2, ? g Borax - Glas. Spezifisches Gewicht 10.51 bei 16°8 C., oder 10.49 auf Wasser von 4° C. und den leeren Raum reduziert.

Zusammensetzung.

ThO_2	17.25
UO_2	74.48
UO_3	6.71
FeO	0.09
Na_2O	0.34
SiO_2	0.16
	99.03

V. 0.7 g UO_3, 0.7 g ThO_2, 3 g Borax-Glas. Dauer des Schmelzens 36 Stunden. Spezifisches Gewicht nicht bestimmt.

Zusammensetzung.

ThO_2	47.6
UO_2	51.8
	99.4

Dieses UO_2 wurde berechnet aus dem Gewicht von U_3O_8, das gewichtsanalytisch ermittelt war; es mag dabei UO_3 zugegen gewesen sein. Auf andere Bestandteile nahm man keine Rücksicht.

VI. 1 g U_3O_8, 0.5 g ThO_2, 0.5 g PbO, 2 g Borax-Glas. Dieser Versuch wird hinzugefügt, um den hohen Prozentgehalt an Thorerde in dem Produkt zu erweisen.

Zusammensetzung.

ThO_2	65.7
UO_2	15.9
UO_3	16.8
PbO	0.6
	99.0

Die Resultate dieser Versuche liefern einen weiteren Beweis für den Isomorphismus von Thorerde und Uran-Dioxyd.

Laboratory of the U. S. Geological Survey, Washington, D. C. Nov.

Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Jodmethylen.

Von

J. W. Retgers.

Quecksilberjodid (HgJ_2) ist bekanntlich so gut wie unlöslich in Wasser; es löst sich dagegen ein wenig in Alkohol, in Äther, in Glycerin, in Schwefelkohlenstoff, in fetten Ölen und in Kohlenwasserstoffen, wie Benzol,[1] und in ihren Derivaten, wie Phenol.

Die Löslichkeit des Mercurijodids in allen diesen Flüssigkeiten ist jedoch, wie gesagt, nur eine sehr geringe, sowohl bei gewöhnlicher, als bei erhöhter Temperatur.

Eine Flüssigkeit, worin sich das HgJ_2, besonders in der Wärme, reichlich löst, ist das Methylenjodid (CH_2J_2), die heutzutage zu spezifischen Gewichtsbestimmungen und mechanischen Trennungen von Gemengen viel angewendete schwere Flüssigkeit.

Trägt man das rote Pulver des HgJ_2 unter Umrühren in das erwärmte Jodmethylen, so löst es sich reichlich. Die ursprünglich blafs-gelbe Flüssigkeit färbt sich hierbei etwas rötlich; bei stärkerem Erhitzen schlägt jedoch die Farbe mehr ins Tiefgelbe bis Braungelbe um.

Läfst man die warme, mit HgJ_2 gesättigte Flüssigkeit langsam abkühlen, so krystallisiert das Quecksilberjodid gröfstenteils wieder aus, und zwar, solange die Flüssigkeit eine genügend hohe Temperatur besitzt, hauptsächlich in der gelben, rhombischen Modifikation. Man erhält auf diese Weise (besonders wenn die Temperatur während längerer Zeit konstant gehalten wird) sehr schön ausgebildete, schwefelgelbe HgJ_2-Tafeln, welche bis zu Centimetergröfse heranwachsen können und die sich oft lange unzersetzt halten. Bei weiterem Abkühlen und besonders durch Berührung mit nebenbei gebildetem, rotem HgJ_2 werden sie bald in die rote Modifikation verwandelt. Bei noch niedriger Temperatur scheidet sich nur rotes HgJ_2 ab, welches oft in den bekannten schönen, quadratischen Krystallen (Pyramiden, Prismen und Tafeln) auskrystallisiert.

---

[1] Aufser C. Mehn (*Pharm. Journ. Trans.* 8, 327) hat auch Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 55, 1882) auf die merkwürdige Löslichkeit des HgJ_2 (wie auch die des $HgCl_2$ und $HgBr_2$) in Benzol aufmerksam gemacht.

Eine Bestimmung der Löslichkeit ergab folgendes:

Bei 100° C. lösten 100 Gewichtsteile Jodmethylen 16.6 Gewichtsteile HgJ_2. Es steigt jedoch die Löslichkeit rasch mit der Temperatur, so dafs 18.1 g fast kochendes Jodmethylen[1] im stande war, bis 10.5 g HgJ_2 zu lösen, so dafs 100 Gewichtsteile Jodmethylen bei ca. 180° C. 58 Gewichtsteile HgJ_2 lösen.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält jedoch das Jodmethylen nur wenig des HgJ_2 gelöst, was aufser an dem geringen Verdampfungsrückstand auch noch an der nur geringen Dichtevermehrung (0.03) des CH_2J_2 zu erblicken war.

Es enthielten 104.0 mg der kalten (15° C.) blafsroten Flüssigkeit nur 2.6 mg HgJ_2, welche bei der Verdampfung des CH_2J_2 zurückblieben. Es lösten also bei 15° C. 100 Gewichtsteile Jodmethylen nur 2.5 Gewichtsteile HgJ_2.

Die Absicht, in welcher die Löslichkeitsversuche unternommen waren, nämlich durch Lösen des schweren Merkurijodids (spezifisches Gewicht = 6.2) in Jodmethylen (spezifisches Gewicht = 3.3) eine bedeutend schwerere Flüssigkeit zu erhalten, könnte also als verfehlt betrachtet werden, obwohl die auffallend starke Löslichkeit des HgJ_2 in CH_2J_2 in der Wärme immerhin erwähnenswert bleibt.

Zwar hatte das warme, mit HgJ_2 gesättigte Methylenjodid eine grofse Dichte (über 4.0), es wird jedoch in dieser Hinsicht von zahlreichen anderen, leicht schmelzbaren Substanzen übertroffen, z. B. von den beiden vom Verfasser zu Mineraltrennungen vorgeschlagenen Verbindungen: Silberjodonitrat[2] und Thalliumsilbernitrat,[3] welche beide bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur (65°—75°C.) schmelzen und deren jede eine Dichte von ca. 5.0 besitzt.

Über die lösende Wirkung des Jodmethylens auf andere Metalljodide behält sich Verfasser weitere Untersuchungen vor.

---

[1] Kochpunkt des Jodmethylens = 182° C.

[2] *Neues Jahrbuch f. Mineralogie* (1889) 2, 191.

[3] *Id.* (1893) 1.

Zur Geschichte der kondensierten (komplexen) anorganischen Säuren.

(Herrn F. Kehrmann zur Erwiderung.)

Von

Carl Friedheim.

In meiner letzten ausführlichen Arbeit über die sogenannten „Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze“[1] wurde am Schlusse kurz angedeutet, dafs die für jene Körper entwickelten Ansichten auch zur Erklärung der übrigen „komplexen“ Verbindungen herbeigezogen werden könnten; so liefsen sich z. B. „die in stark saurer Lösung entstehenden, den Arsenotetramolybdaten entsprechenden, Phosphorverbindungen $3R_2O, P_2O_5, 24MoO_3$ nicht als neutrale Salze einer Säure

$$OP[O(MoO_2)_4H]_3$$

sondern als kondensierte Phosphortetramolybdate

$$\begin{array}{l} O|H \quad HO|MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OH \\ OPO|H \quad HO|MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OH \\ O|H \quad HO|MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OH \end{array}$$

betrachten“.

Diese Bemerkung giebt Herrn F. Kehrmann Veranlassung, in dem am 19. d. M. ausgegebenen Heft 1 des III. Bandes dieser Zeitschrift „kurz darauf hinzuweisen, dafs die von mir befürwortete Konstitution der Phosphormolybdänsäure Debrays[2], sowie der komplexen Säuren überhaupt vor nunmehr fünf Jahren[3] von ihm vorgeschlagen und als den Thatsachen am besten entsprechend bezeichnet worden sei“.

In der betreffenden Arbeit Kehrmann's heifst es, wie folgt:

„Geht man von der a priori wahrscheinlichen Voraussetzung aus, dafs die Phosphorwolframsäuren und Phosphormolybdänsäuren sich

---

[1] *Diese Zeitschr.* **2**, 314—401.

[2] Debray (*Compt. rend.* 66, 704) gab die Zusammensetzung seiner Säure mit 20 Mol. MoO_3 an; Finkener (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**. 1454) und Gibbs (*Amer. Chem. Journ.* **8**, 320—323) stellten die wahre Zusammensetzung fest.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1811.

von der Orthophosphorsäure in der Art ableiten, dafs die drei Hydroxylwasserstoffatome der letzteren durch den einwertigen Rest — $WO_2.OH$ oder auch durch Reste von Polywolframsäuren, z. B. der Diwolframsäure — $WO_2.O.WO_2.OH$, oder auch Metawolframsäure — $WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2OH$ u. s. w. — vertreten werden, so gelangt man zu Formeln, welche in vielen Fällen den Thatsachen sehr gut genügen. So würde z. B. die gewöhnliche, gelbe, regulär krystallisierende Phosphormolybdänsäure als Derivat einerseits der Orthophosphorsäure, andererseits einer hypothetischen Tetramolybdänsäure erscheinen, also die Strukturformel

$$O \vdots P \vdots (O.MO_2.O.MO_2.O.MO_2.O.MO_2.OH)_3 = H_3P.M_{12}O_{40}$$

erhalten.

Dies ist in der That die Formel, welche nach den bisherigen Untersuchungen die gröfste Wahrscheinlichkeit verdient: Eine ganz analoge Strukturformel würde die von Scheibler zuerst dargestellte reguläre Phosphorwolframsäure erhalten, die sich demnach von der bekannten Metawolframsäure ableiten würde."

„Es scheint nun unter gewissen Bedingungen möglich, auch das letzte anhydrische Sauerstoffatom der Orthophosphorsäure durch Wolframsäurereste zu ersetzen": so gelangt Kehrmann zu folgenden Formeln für seine fünfbasische hypothetische α-Hydrophosphorluteowolframsäure und für die isolierbare dreibasische α-Anhydrophosphorluteowolframsäure:

$$\begin{matrix} H.O.WO_2.O \\ H.O.WO_2.O \end{matrix} \!\!> P \vdots (O.WO_2.O.WO_2.O.H)_3 = H_5PW_8O_{29}$$

und

$$O\!\!<\!\!\begin{matrix} WO_2.O \\ WO_2.O \end{matrix}\!\!>\! P \vdots (O.WO_2.O.WO_2.O.H)_3 = H_3PW_8O_{28} + 16\,aq.$$

Es hat mir nun nichts ferner gelegen, als diese Ansichten tot schweigen zu wollen, und nirgends wird man in meiner Abhandlung den Beweis dafür finden können, dafs ich mir etwa das Verdienst, als Erster Konstitutionsformeln für „komplexe" Säuren aufgestellt zu haben, vindizieren wollte: Citiere ich doch die Blomstrandschen den Kehrmannschen nachgebildeten[1] Formeln (S. 401), und wenn ich (S. 385) bei der Besprechung der Säure $3H_2O$, As_2O_5, $6MoO_3$ sagte, „dafs nach den bisherigen Anschauungen über derartige Körper derselbe einfach als

[1] *Diese Zeitschr.* **1**, 25.

$$\begin{array}{l} \quad O.MoO_2.OH \\ OAsO.MoO_2.OH \\ \quad O.MoO_2.OH \end{array}$$

zu betrachten sei", so läfst doch diese Äufserung wohl keinen Zweifel daran aufkommen, dafs mir die früher geschehene Aufstellung derartiger Konstitutionsformeln für derartig Verbindungen bekannt gewesen sein müsse.[1]

Dafs ich den Namen Herrn KEHRMANNS dabei nicht erwähnte, geschah aus gutem Grunde: Nicht etwa deswegen, weil er bei seiner Zusammenstellung der Litteratur der komplexen Säuren[2] vier meiner Arbeiten mit Stillschweigen übergeht, sondern, weil Herr KEHRMANN durchaus nicht der Erste gewesen, wie er dies jetzt wieder betont, der derartige Formeln zur Erklärung der komplexen Säuren herbeizog. Schon sieben Jahre vor dem Erscheinen der ersten Arbeit KEHRMANN's über komplexe Säuren hat SPRENGER in seiner Dissertation „Über Phosphorwolframsäure", die noch in demselben Jahre im *Journ. f. prakt. Chem.*[3] erschien und von Herrn KEHRMANN citiert wird,[4] die genau entsprechende Formel aufgestellt.

SPRENGER sagt:

„Die von mir untersuchte Säure H_3PO_4, $12WO_3 + 29H_2O$ kann man sich ungefähr wie folgt konstruiert denken:

$$PO \begin{cases} O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.OH \\ O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.OH \\ O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.OH \end{cases}$$

Von ihr lassen sich durch successiven Ersatz des Wasserstoffes die Salze R_3PO_4, $12WO_3$ — R_2HPO_4, $12WO_3$ — und RH_2PO_4, $12WO_3$ ableiten".

Hier findet sich meines Wissens in der Geschichte der komplexen anorganischen Verbindungen die erste Konstitutionsformel — abgesehen von den fast gleichzeitig erschienenen, hier weniger in Betracht kommenden Angaben von WOLCOTT GIBBS —, und in ihr war nur das Wolframatom durch Molybdän zu ersetzen, um zu der später von KEHRMANN aufgestellten, jetzt von ihm als sein Eigentum bezeichneten, Formel zu gelangen.

---

[1] Die entsprechende Formel für die Arsenwolframverbindung findet sich bereits bei KEHRMANN *Lieb. Ann.* 245, 50, für eine von ihm neu aufgefundene, bis heute noch nicht näher beschriebene, „einfachste" Phosphorwolframsäure in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1812.

[2] *Diese Zeitschr.* **1**, 425. [3] [2] **22**, 418.

[4] *Diese Zeitschr.* **1**, 426.

SPRENGERS und KEHRMANNS Formeln waren mir also wohl bekannt, und als weiterer Beweis hierfür möge die Thatsache dienen, daſs ich bereits 1890[1] in den einleitenden Worten meiner ersten Untersuchung davor warnte, auf Grund weniger Analysen von einzelnen Verbindungen, ohne eingehendes Studium deren Bildungsreaktionen, problematische Konstitutionsformeln, wie dies geschehen, aufzustellen. Da vor meiner Arbeit dies nur von den genannten Forschern geschehen war, konnte ich also damit nur die Formeln jener gemeint haben!

Daſs Herr KEHRMANN selbst in der Wertschätzung der im Beginn seiner Arbeiten aufgestellten Formeln schwankend geworden, geht aus der von ihm[2] jetzt gegebenen Zusammenstellung seiner sämtlichen Untersuchungen über Phosphorwolframsäuren hervor:

Dort wird (S. 441) gesagt, „daſs man bestimmt hoffen dürfe, durch ein eindringendes qualitatives und quantitatives Studium der Spaltungsvorgänge[3] einen Einblick in die Konstitution der rätselhaften komplexen Säuren zu erhalten“ und weiter, nachdem die Schwierigkeit der Materie erörtert:

„Aus diesem Grunde müssen Versuche, auf Grund des bis heute festgestellten Beobachtungsmaterials Strukturformeln aufzustellen, als verfrüht bezeichnet werden.“[4]

Zieht Herr KEHRMANN jetzt, nachdem inzwischen meine Arbeit mit Konstitutionsformeln erschienen, die von ihm der SRENGER'schen nachgebildeten wieder hervor, so kann mir das nur willkommen sein, denn dem aufmerksamen Leser meiner Arbeit wird es nicht entgehen, daſs sich die meinigen mit jenen nur im äuſseren Bilde decken; ihre Interpretation ist eine von derjenigen KEHRMANNS grundverschiedene:

Nach ihm (vergl. obiges Citat) sind es bei den freien komplexen Säuren die Hydroxylwasserstoffatome der Säure (Phosphor- oder Arsen-), die durch Reste der Polywolfram- oder -molybdänsäuren vertreten werden, und die basishaltenden Körper werden als Salze von in

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1505. [2] *Diese Zeitschrift* **1**, 423.

[3] Ich verfehle nicht, darauf aufmerksam zu machen, daſs RAMMELSBERG (*Monatsber. d. Kgl. Akad. der Wissensch. zu Berlin* 1877, 586 ff.) bereits versuchte durch das Studium der Spaltungsprodukte des gelben phosphormolybdänsauren Kalis Aufschluſs über dessen Natur zu erhalten.

[4] In derselben Arbeit (S. 436) wird mitgeteilt, daſs die Phosphorluteowolframsäure KEHRMANNS nicht, wie früher angegeben 8, sondern 9 Moleküle WO_3 enthalte! Dadurch fällt die oben wiedergegebene Konstitutionsformel und auch alles, was in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1813, über die Beziehungen beider Säuren zu einander angegeben.

vielen Fällen hypothetischen Säuren betrachtet, bei mir werden, wie aus der eingangs wiedergegebenen Stelle meiner Arbeit als Beispiel zu ersehen, „Kondensationsprodukte“ aus Säuren, Säure und sauren Salzen oder zwei Salzen durch die Formeln ausgedrückt.[1]

Aber auch die Priorität dieser Auffassung macht mir Herr KEHRMANN streitig: „Die Benennung „kondensierte“ Säuren mit Bezug auf die Kieselwolframsäure finde sich in seiner Abhandlung diese Zeitschrift 1, S. 423“. Dort heifst es in der historischen Einleitung, dafs MARIGNAC die kompliziert zusammengesetzten Kieselwolframate entdeckte, „welche als Salze kondensierter, aus einen Kieselsäurerest und mehreren Wolframsäureresten gebildeten Säuren zu betrachten sind.“

Hält Herr KEHRMANN die von mir ausführlich vorgetragene Kondensationstheorie komplexer Verbindungen für wichtig genug — seine in Aussicht gestellte Besprechung derselben wird ja dies oder das Gegenteil ergeben — jetzt auf jene wenigen Worte hin, sich als den Urheber jener Theorie für die Kieselwolframate hinzustellen, so mufs ich ihm auch hier die Geschichte der komplexen Säuren entgegenhalten:

Im Anschlufs an seine Arbeiten über die Borowolframate vergleicht KLEIN[2] in einer Betrachtung über die „Konstitution der von der Wolframsäure sich ableitenden komplexen Mineralsäuren“[3] die von ihm aufgefundene Reihe der Borowolframate $12WO_3$, Bo_2O_3, $4R^2O + xaq$ mit den Silikowolframaten MARIGNACS: $12WO_3$, SiO_2: $4R_2O + xaq$. Beide zeigen analoges Verhalten gegen Alkalien, die im Überschufs eine Spaltung bewirken, und gegen Säuren.

Er nimmt nun die Existenz einer Parawolframsäure als möglich an[4] und fährt fort:

---

[1] Das Nichterwähnen der Formeln KEHRMANNS ist auch auf den Umstand zurückzuführen, dafs ich bisher bei meinen Arbeiten für jedes behandelte Spezialgebiet die betr. Litteratur desselben angeführt und auf Grund der experimentell gewonnenen Ergebnisse dann die Natur der betreffenden Verbindungen besprochen habe. KEHRMANNS Arbeiten liegen bisher auf anderen Gebieten. — Ich werde demnächst nunmehr, veranlafst durch die Bemerkungen Herrn KEHRMANNS, meine Ansichten über die auch noch nicht experimentell von mir erforschten Verbindungen im Zusammenhang mitteilen. Auch die interessanten Ausführungen Herrn MENDELEJEFFS (dessen *Grundlagen der Chemie*, 1891, S. 970 ff.) werden dann Berücksichtigung finden.

[2] *Bull. soc. chim.* **36**, 547.

[3] Von KEHRMANN gleichfalls, *diese Zeitschr.* **1**, 441 citiert.

[4] Später ibid. 643 glaubt KLEIN, die kolloidale Wolframsäure dafür ansprechen zu sollen.

„Dans la molécule hypothétique $5H_2O, 12WO_3 + xaq$, il paraît y avoir huit oxhydryles qui ne sont substituables que par des bases, et deux oxhydryles substituables indifférement, par des résidus basiques tels que OK ou par des résidus monoatomiques dérivés d'acides polybasiques. Quand les dix oxhydryles sont substitués par les résidus basiques, on a les paratungstates; quand deux d'entre eux sont substitués par les résidus monoatomiques d'acides on a les acides minéraux en question; quand huit oxhydryles sont substituées par des résidus basiques, et deux par des résidus monoatomiques d'acides, on a les sels de ces acides. On se trouve donc là en présence d'un phénomène semblable à celui qui se passe dans les phénols de la série aromatique, où un certain nombre d'oxhydryles peuvent être indifférement substituées par des résidus acides ou des résidus basiques.“

Die Frage, ob diese Ansichten über die Verbindungen richtig sind — meines Erachtens sind sie es nicht — kommt hier gar nicht in Betracht. Auch die Konstitution der zehnbasischen Parawolframsäure selbst ist nicht zu erörtern. Wie dieselbe auch sein möge, stets wird, wenn man sich die obige Ansicht in einem Formelbild vergegenwärtigt, etwa, wie folgt:

$$\begin{matrix} HO & & OH \\ HO & & OH \\ HO & (12WO_3) & OH \\ HO & & O \\ HO & & O \end{matrix} \rangle SiO$$

und

$$\begin{matrix} RO & & OR \\ RO & & OR \\ RO & (12WO_3) & OR \\ RO & & O \\ RO & & O \end{matrix} \rangle SiO$$

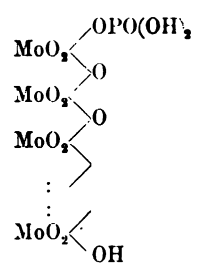
das Ergebnis ein derartiges sein, dafs man bereits in ihnen Kondensationsprodukte zu erblicken hat! Dies geschah im Jahre 1881! —

Ich habe nirgends in meiner Arbeit die leiseste Andeutung davon gemacht, Urheber der Kondensationstheorie für die komplexen Säuren sein zu wollen, — auch jetzt bin ich weit entfernt davon der mehr als kurzen Notiz KEHRMANNS gegenüber das von mir viel ausführlicher Gesagte besonders zu betonen, lässt doch die Geschichte der anorganischen Chemie in den letzten Dezennien keinen Augenblick verkennen, von wie hervorragender Bedeutung die bei der Erforschung der organischen Verbindungen gewonnenen Begriffe für

den weiteren Ausbau unserer Wissenschaft geworden sind; dies gilt auch von dem Begriff der „kondensierten" Säuren!

Während es in ROSCOES Lehrbuch noch heifst: „Phosphorwolframsäure und Kieselwolframsäure sind „eigentümliche" Verbindungen, findet sich bereits in der MICHAELIS'schen Bearbeitung des GRAHAM-OTTO'schen Lehrbuches[1] die Anschauung durchgeführt, dafs man es in den „komplexen" Mineralsäuren mit „Kondensations"produkten zu thun habe[2]:

Wie dort von kondensierten Phosphor- und Kieselsäuren gesprochen wird, sind auch die Polysäuren des Chroms und Molybdäns (S. 1083 und 1127) als Kondensationsprodukte aufgefafst. Es heifst dann bei der Besprechung der Phosphormolybdänsäuren (S. 1132): Die Konstitution dieser Säuren ist wahrscheinlich eine den kondensierten Molybdänsäuren entsprechende: Eine Reihe der zweiwertigen Gruppen MoO_2 ist durch Sauerstoff zusammengehalten und die erste dieser Gruppen mit $OPO(OH)_2$, die letzte mit Hydroxyl verbunden:



Nachdem dann in höchst interessanter Weise (S. 1152) aus[illegible] einandergesetzt, in welcher Weise die Polywolframsäuren und ihre Salze als Kondensationsprodukte zu betrachten seien, wird S. 1157 gesagt, dafs, „ähnlich wie die Molybdänsäure, auch die Wolframsäure die Eigenschaft hat, sich mit anderen Säuren, namentlich Kieselsäure, Phosphorsäure etc., zu vereinigen." —

Eine konsequentere Durchführung eines bestimmten Gedankens kann man sich nicht wünschen, aber auch von anderer Seite hat es nicht an dessen Hervorhebung gefehlt: Am Schlufs der FREMERYschen Dissertation „*Über Arsenwolframsäure und ihre Salze*,"[3] deren Fortsetzung s. Z. Herr KEHRMANN, wie er selbst mitteilt[4] auf Anregung

[1] Band II, 2. — Erschienen 1881.

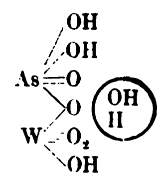
[2] Es soll hier von den mineralchemischen Arbeiten ganz abgesehen werden!

[3] Freiburg, 1884! [4] *Lieb. Ann.* **245**, 51.

von Herrn CLAUS unternahm, finden sich die folgenden Anschauungen des letztgenannten Forschers wiedergegeben:

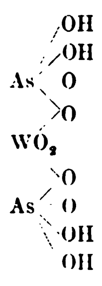
„Die Struktur der komplexen Säuren findet eine ungezwungene Erklärung, wenn man sie sich aus den einzelnen Säurehydraten durch Anhydrisierung entstanden denkt, und die Bildung derselben führt sich dann auf ganz die nämlichen Vorgänge zurück, wie die der verschiedenen Polychromsäuren, Polywolframsäuren und ähnlichen Säuren.

Bei der Bildung der Arsenwolframsäure läfst sich dies Zusammentreten, wie folgt, denken:



Dies ist die einfachste Verbindung der Reihe. An diese können sich beliebig viele Moleküle Wolframsäure unter jedesmaligem Austritt eines Moleküls Wasser anlagern. Diese Säuren werden immer dreibasisch sein.

Eine zweite Reihe entsteht durch Zusammentreten von zwei Molekülen Arsensäure mit 1 bis x Moleküle Wolframsäure unter gleichzeitiger teilweiser Anhydrisierung; als Prototyp wird die Säure



aufgeführt, die, gleichgültig, wieviel WO_3-reste eintreten, stets vierbasisch sein würde u. s. w."

Diese mir gerade zur Verfügung stehenden — aber, wie ich glaube, erschöpfenden — Litteraturquellen zeigen, dafs weder Herrn KEHRMANN noch mir das Verdienst zukommt, die „komplexen" Säuren zuerst als Kondensationsprodukte bezeichnet zu haben. Das, was ich für mich an meiner Arbeit in Anspruch nehme, ist, zuerst in konsequenter Weise für eine ganze Reihe bis dahin nicht in Zusammenhang gebrachter Körper, die vereinzelt ausgesprochenen

Ansichten zur Durchführung gebracht und unter Erweiterung der vorhandenen und Benutzung neu aufgestellter Gesichtspunkte sowie Heranziehung von zum Teil neu aufgefundenen Thatsachen eine Systematik der arsensäure- und molybdänsäurehaltigen Verbindungen geschaffen zu haben: Ob die ausgesprochenen Ansichten richtig sind, wird die Zukunft lehren; ohne Förderung für das in Frage kommende Gebiet werden dieselben, wie ich hoffe, nicht sein.

In erfreulicherer Übereinstimmung, als auf dem Boden der geschichtlichen Thatsachen, befinde ich mich mit Herrn Kehrmann in anderer Beziehung:

Ich stellte am Schlusse meiner letzten Arbeit eine Abhandlung über Phosphormolybdate in Aussicht. Herr Kehrmann teilt infolge dessen mit, dafs er sich seit längerer Zeit ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftige!

Eine an mich am 30. April 1891 nach Erscheinen meiner vierten Mitteilung[1] über komplexe Säuren gerichtete Bitte, ihm die Bearbeitung der Arsen- und Phosphorwolframate, sowie der Silikowolframate zu überlassen, konnte ich Herrn Kehrmann leider nicht erfüllen, da ich, wie ich bereits in der ersten Arbeit[2] mitgeteilt hatte, zum Teil in Gemeinschaft mit Schülern die Einwirkung der SiO_2, WO_3, MoO_3 und V_2O_5 auf die Salze anderer mehrbasischer Säuren einer Untersuchung unterzöge. Ich betonte bei dieser Gelegenheit, dafs eine unabhängige Bearbeitung der betreffenden Gebiete von verschiedenen Gesichtspunkten aus — die meinigen decken sich ja nicht entfernt mit denen Herrn Kehrmanns — nur einen Gewinn für die Wissenschaft bringen könnte, der jedenfalls gröfser wäre, als „der durch die ängstlich befolgte Methode des Reservierens sich ergebende, wodurch ja jede die Wissenschaft fördernde Konkurrenz ausgeschlossen wäre.“

Beschäftigt sich Herr Kehrmann jetzt gleichfalls mit den damals nicht „reklamierten“ Phosphormolybdaten, deren Bearbeitung von mir, wie ihm aus den Berichten und unserem Briefwechsel wohl bekannt, schon 1890 in Angriff genommen wurde, so zeigt dies, dafs er sich vollständig zu meiner Auffassung bekehrt hat und meinen obigen Ausführungen völlig beipflichtet: Die beste Beantwortung meines Schreibens, welche ich mir wünschen kann!

Die von mir in Aussicht gestellte Arbeit über Phosphormolybdate behandelt die Einwirkung der Molybdänsäure auf Kalium- und Natrium-

---

[1] April 1891, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 1173. — [2] Mai 1890, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1530.

phosphate. Sie war im Juli d. J. abgeschlossen, konnte jedoch wegen der hinausgeschobenen Promotion meines schon 1890 genannten Mitarbeiters G. WIRTZ noch nicht in dieser Zeitschrift — sie eignet sich nicht zu „vorläufigen" Mitteilungen – veröffentlicht werden. Inzwischen ist sie am 9. Dezember als Dissertation erschienen und wird nach erfolgter Kürzung ehestens unserer Redaktion zugehen.

Als vorläufiges Ergebnis seiner Untersuchungen über dasselbe Gebiet hebt Herr KEHRMANN hervor, dafs es ihm „unter später noch zu bezeichnenden Umständen" gelungen, „eine Reihe von rotgelb gefärbten Phosphormolybdaten festzustellen, deren Säure im freien Zustande erhalten werden kann, und deren gut krystallisierende rotgelb gefärbte Kalium- und Ammoniumsalze im Gegensatze zu den entsprechenden Salzen der DEBRAYschen Säure in Wasser leicht löslich sind. Diese Reihe entspricht jedenfalls den von PUFAHL erhaltenen gelbroten Arsenomolybdaten mit $18MoO_3$."

Auch wir beschreiben eine Reihe derartiger Körper! Ich kann Herrn KEHRMANN versichern, dafs sie in der That 18 Mol. MoO_3 enthalten, aber auch in diesem Falle wird zwischen Herrn KEHRMANN und mir kein Prioritätsstreit entbrennen: Die Geschichte der komplexen Säuren, des von uns Beiden von verschiedenen Gesichtspunkten aus bearbeiteten wichtigen Gebietes, lehrt, dafs bereits vor uns beiden RUDOLF FINKENER[1] diese Klasse von Verbindungen entdeckt hat.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium, Berlin N., 20. Dezbr. 1892.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 1638.

Über die Bildung von Sulfosalzen des Vanadins.

Von

Gerhard Krüss.

Vor einigen Jahren untersuchte ich das Gebiet der sulfovanadinsauren Salze in Gemeinschaft mit Herrn K. Ohnmais.[1] Nach früheren qualitativen Beobachtungen von Berzelius, Sefström, Norblad schienen Sulfovanadate existenzfähig zu sein, und es gelang uns in der That, eine Anzahl von Ammonium-, Kalium- und Natriumsalzen dieser Körperklasse als wohl charakterisierbare, prächtig krystallisierende Verbindungen auf nassem Wege darzustellen. Wir wiesen zugleich darauf hin, dafs J. A. Norblad[2] wohl schon ein krystallisiertes Sulfovanadat in Händen gehabt habe; nach Mitteilung jenes Autors bildete sich dasselbe auf trockenem Wege.

Norblad berichtet, dafs bei Darstellung von reinem Vanadinmaterial aus Taberger Eisenschlacke die Schmelze des noch eisenhaltigen Vanadinpräparates mit Natriumcarbonat, Schwefel und Kohlenpulver prismatische, dunkelgrüne, stark glänzende Krystalle enthielt, die in Wasser eine klare, meergrüne Lösung gaben und bei der qualitativen Analyse einen Gehalt an Natrium, Eisen, Schwefel und Vanadin aufwiesen.

Durch Vermittelung des Herrn L. F. Nilson erhielt ich nun vor einiger Zeit sehr schöne Proben jener Vanadinschmelzen in liebenswürdiger Weise von Herrn J. A. Norblad übermittelt, wofür ich demselben sehr zu Dank verpflichtet bin. In jenen Schmelzen befanden sich in der That prächtige Prismen, welche in ihrem Habitus, der Farbe und dem eigentümlichen Flächenschimmer sehr den früher von mir erhaltenen Sulfovanadaten glichen. Für Zwecke der quantitativen Analyse einzelne Krystalle aus der Schmelze herauszulesen, gelang nicht, so dafs lediglich durch qualitative Proben in Bezug auf Farbe, Verhalten beim Schmelzen u. s. w. die vorliegende Substanz als Sulfovanadat erkannt werden konnte. Auffällig war,

---

[1] *Lieb. Ann.* **263**, 40—72.

[2] *Upsala Univers. Arsskrift.* (1874).

dafs das NORBLADsche Präparat eine grüne Lösung lieferte, während $Na_3VS_3O + 5H_2O$, sowie $Na_3VSO_3 + 10H_2O$[1] sich kirschrot, bez. goldgelb in Wasser lösen. Es zeigte sich jedoch, dafs im ersten Moment, in welchem die Soda-Schwefel-Schmelze des Eisen-Vanadin-Materiales mit Wasser in Berührung gebracht wurde, eine rote Lösung entstand, die dann sofort, wie es scheint durch Reduktion des Vanadates durch geringe Mengen von beigemengtem Ferrosulfat, grün wurde.

Diese Untersuchung der Schmelzen von Taberger Eisenschlacke gaben Veranlassung, einige Versuche zur Darstellung eisenfreier Sulfovanadate auf trockenem Wege anzustellen. Vanadinsäure wurde mit Soda und grofsem Überschufs von Schwefel, bis fast aller nicht in Reaktion tretende Schwefel verdampft, bez. verbrannt und die Masse einheitlich einige Zeit im Flufs gehalten war, geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde, nach dem Zerkleinern, mit Alkohol längere Zeit ausgezogen, dann mit Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol behandelt. Es resultierte ein Natriumsulfovanadat, das beim Liegen an der Luft ziemlich unbeständig war und sich in qualitativer Hinsicht so wie das früher von KRÜSS und OHNMAIS dargestellte Natriumorthooxytrisulfovanadat $Na_3VS_3O + 5H_2O$ und nicht wie das schwefelärmere Sulfosalz $Na_3VSO_3 + 10H_2O$ verhielt. Es lag hier jedenfalls das wasserfreie Na_3VS_3O vor; dasselbe löste sich zum Teil bei der Behandlung mit Alkohol, stellte ein rotbraunes, krystallinisches Pulver dar. Wie früher für Na_3VS_3O angegeben, war dieses auf trockenem Wege erhaltene Sulfosalz fast ohne Zersetzung zu einer roten, klaren Flüssigkeit schmelzbar und löste sich auch nach dem Erkalten noch klar mit roter Farbe in Wasser, eine Lösung liefernd, die rasch unter Zersetzung die rote Farbe verliert. Dieses sind Merkmale, welche auf Na_3VS_3O und nicht auf Na_3VSO_3 passen.

Zur Darstellung reiner, krystallisierter Sulfovanadate sind die früher von OHNMAIS und dem Verfasser angegebenen Methoden dem soeben geschilderten Verfahren vorzuziehen. Obige kurze Notiz hat lediglich den Zweck zu zeigen, dafs einige Sulfo-, bez. Oxysulfosalze des Vanadins nicht nur auf nassem, sondern in der That auch auf trockenem Wege darstellbar sind, was man vornehmlich nach den Versuchen von SEFSTRÖM, BERZELIUS, NORBLAD früher schon hatte vermuten können, wenn auch zu jener Zeit die Zusammensetzung der Sulfovanadate nicht bekannt war. Am leichtesten lassen sich

[1] Vergl. KRÜSS u. OHNMAIS, *Lieb. Ann.* **268**, 60.

Natriumsulfovanadate auf trockenem Wege darstellen, während Ammonium, bez. Kaliumsulfovanadate durch Erhitzen an und für sich schon ganz oder teilweise zersetzt werden. — Bei Ausführung obiger Versuche wurde ich von Herrn Assistenten EDMUND THIELE in bester Weise unterstützt.

Chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

Alfred Werner.

Mit 17 Figuren im Text.

Unter Metallammoniaksalzen versteht man Verbindungen, welche aus Metallsalzen dadurch entstehen, daſs sich in ihr Molekül Ammoniakmoleküle einschieben, oder besser: Metallammoniaksalze sind Verbindungen, welche nach derselben Reaktion aus Ammoniak und Metallsalzen entstehen, nach der sich Chlorammonium aus Salzsäure (welche letztere ja das Haloidsalz des Wasserstoffes ist) und Ammoniak bildet.

Die Metallammoniaksalze nach ihrer Beständigkeit in verschiedene Verbindungsklassen einteilen zu wollen, von denen die beständigen atomistische Konstitutionsformeln, die unbeständigen sogenannte Molekülformeln erhalten würden, erscheint beim heutigen Stande der Wissenschaft als unzulässig; wir müssen nach einem anderen Einteilungsprinzip suchen. Ein solches ergiebt sich denn auch mit Leichtigkeit, wenn wir die empirische Zusammensetzung der Verbindungen und gewisse Eigenschaften der zu betrachtenden Körper als leitende Momente der Einteilung benutzen.

Als erste Klasse erhalten wir dann Verbindungen, welche auf ein Metallatom sechs Ammoniakmoleküle[1] enthalten oder sich von diesen ammoniakreichsten nach bestimmten, später zu besprechenden Regeln ableiten lassen.

Die zweite Klasse wird gebildet durch Verbindungen, welche auf ein Metallatom vier Ammoniakmoleküle enthalten, und solchen, die sich auch wieder von diesen Körpern in bestimmter Weise ableiten lassen.

---

[1] Verbindungen, welche mehr als sechs Moleküle Ammoniak auf ein Metallatom enthalten, sind bis jetzt nur in äuſserst wenigen Fällen nachgewiesen, und bedürfen die betreffenden Körper noch näherer Untersuchung.

Eine dritte Klasse endlich bilden diejenigen ammoniakalischen Metallsalze, in denen das Verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff nicht mehr dasselbe ist wie im Ammoniak.

Als Repräsentanten dieser drei Klassen mögen folgende drei Verbindungen angeführt werden:

$Co(NH_3)_6Cl_3$; $Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$; $H_2N — Hg — Cl$
Luteokobaltchlorid Kupferammoniaknitrat

Die Verbindungen der dritten Klassse liegen aufserhalb des Rahmens dieser Arbeit und werden deshalb hier nicht weiter berücksichtigt.

Nach der Wertigkeit der den Metallammoniaksalzen der ersten Klasse zu Grunde liegenden Metallatome kann man dieselben in verschiedene Unterklassen einteilen, was folgende Beispiele, als ammoniakreichste Verbindungen dieser Unterklassen, klar machen mögen.

$Pt(NH_3)_6Cl_4$; $Co(NH_3)_6Cl_3$; $Ni(NH_3)_6Cl_2$.

Die weiteren Ableitungen gestalten sich jedoch für sämtliche Verbindungen, welche auf ein Metallatom sechs Ammoniakmoleküle enthalten, gleich, und es sei somit vorerst von dieser Teilung abgesehen.

Aus den Verbindungen, welche den allgemeinen Komplex M[1]$(NH_3)_6$ enthalten, leiten sich durch Ersatz von Ammoniakmolekülen durch andere, sich dem Ammoniak gleich verhaltende Moleküle, Verbindungen ab, welche neben Ammoniak andere gleichwirkende Atomgruppen enthalten. Die Gesamtzahl solcher zum Metallsalz zugetretener Moleküle bleibt aber konstant sechs.

Als sich dem Ammoniak analog verhaltend ist zunächst als wichtigstes das Molekül des Wassers zu berücksichtigen, aber auch Sulfide, Alkohole, Äther, Kohlenoxyd, Äthylengas haben in bestimmten Verbindungen eine mit ihrer Natur variierende, im Grunde aber ganz analoge Rolle. Als Beispiele seien angeführt:

$Cr(NH_3)_6Cl_3$; $Cr(NH_3)_5(H_2O)Cl_3$; $Ni\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}SO_4$.

Aus den eben besprochenen Verbindungen, also denjenigen, in denen gleichsam ein Komplex MA_6 enthalten ist, wobei A sowohl Ammoniak als auch Wasser oder ein anderes Molekül sein kann,

[1] M soll stets ein Metallatom repräsentieren.

leiten sich dadurch, dafs Moleküle A austreten, Verbindungen ab, welche weniger solche Moleküle A enthalten.

Nach diesem Bildungsvorgang leitet sich z. B. aus der Verbindung $Co(NH_3)_6X_3$ des Kobalts folgende Verbindungsreihe ab.

$Co(NH_3)_6X_3$;	$Co(NH_3)_5X_3$;	$Co(NH_3)_4X_3$;	$Co(NH_3)_3X_3$
Luteosalze	Purpureosalze	Praseosalze	Hexaminsalze.

Aus den Verbindungen der zweiten Klasse $M(NH_3)_4X_2$ leiten sich auch wieder durch Substitution von Ammoniak durch ihm sich gleich verhaltende Moleküle die verschiedensten Verbindungen ab, z. B.:

$$Pt(NH_3)_4X_2 \;;\; Pt(S(CH_3)_2)_4X_2 \;;\; Pt(P(C_2H_5)_3)_2X_2$$

und unter Verlust von Ammoniak gehen auch die Verbindungen $M(NH_3)_4X_2$ in ammoniakärmere Verbindungen über, welche zum Ausgangsglied $M(NH_3)_4X_2$ in bestimmter Beziehung stehen, z. B.

$Pt(NH_3)_4Cl_2$;	$Pt(NH_3)_3Cl_2$;	$Pt(NH_3)_2Cl_2$
Platodiamminchlorid	Platomonodiamminchlorid	Platosamminchlorid.

Diese beiden grofsen Klassen wirklicher Metallammoniaksalze umfassen sämtliche bekannten Verbindungen, ihre Systematik erscheint deshalb im Grunde genommen einfach.

Bevor wir jedoch zur näheren Betrachtung der einzelnen Verbindungsgruppen übergehen können, mufs zum besseren Verständnis ein Überblick über die Anschauungen gegeben werden, welche man bis heute über die Konstitution dieser Verbindungen ausgesprochen hat.

Die ersten Beobachtungen über Metallammoniaksalze stammen aus dem vorigen Jahrhundert, und es ist somit nicht zu verwundern, wenn die Ansichten über die Konstitution dieser Verbindungen, der Entwickelung der theoretischen Chemie folgend, mit der Zeit manche Änderung erfahren haben.

Berzelius, Claus betrachteten diese Verbindungen als gepaarte Ammoniakverbindungen, und Blomstrand entwickelte diese Auffassung in seiner „Chemie der Jetztzeit“[1] strukturchemisch. In Anlehnung an die Lehre von den Kohlenwasserstoffketten stellt er Stickstoffwasserstoffketten auf.

Jörgensen suchte durch eine grofse Anzahl schöner Experimentaluntersuchungen diese Theorie auf sicherer Basis aufzubauen.

Aus der Entwickelungsperiode der Radikaltheorie stammt die Ansicht, dafs in diesen Verbindungen Metall und Ammoniak zu zusammengesetzten Radikalen zusammengetreten seien.

---

[1] Blomstrand, *Die Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869.

Reiset hatte zuerst die Ansicht geäufsert, dafs man die Metallammoniaksalze auch auffassen könne als Ammoniumsalze, in denen Wasserstoff teilweise durch Metall und teilweise durch Ammonium substituiert sei. Auch A. W. Hofmann gab diesem Gedanken Ausdruck. In der Entwickelung dieser Auffassung kam man dazu, nicht nur Metalle, sondern auch ungesättigte Metallverbindungen z. B. $\gt CoCl$ als substituierende Komplexe anzusehen.

In diese beiden Theorien theilten sich bis vor wenigen Jahren die Ansichten der Chemiker.

Folgende beiden Formeln sollen ein Bild der verschiedenen Auffassungsweisen geben.

$$Pt\begin{matrix} \diagup NH_3 - NH_3 - Cl \\ \diagdown NH_3 - NH_3 - Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad Pt\begin{matrix} NH_4 \\ \diagdown \\ \diagup NH_2 - Cl \\ \diagdown NH_2 - Cl \\ \diagup \\ NH_4 \end{matrix}$$

Nachdem Jörgensen aber bewiesen hatte, dafs auch tertiäre Amine Verbindungen geben, welche den Metallammoniaksalzen sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihren Eigenschaften vollständig analog sind, mufste die Ammoniumtheorie der Ammoniaktheorie weichen. In der Ammoniumtheorie wird nämlich angenommen, dafs ein Wasserstoffatom des einen Ammoniakmoleküls sich zu einem zweiten Ammoniakmolekül unter Bildung von Ammonium addiert. Da nun tertiäre Amine keinen Wasserstoff enthalten, sollten sie zur Bildung solcher Verbindungen nicht befähigt sein, was mit den Thatsachen nicht übereinstimmt. Tertiäre Amine, tertiäre Phosphine, Pyridin u. s. w. verhalten sich genau so wie Ammoniak, indem sie ganz entsprechend zusammengesetzte Metallamminsalze geben, was die Ammoniumtheorie nicht zu erklären vermag.

Die Chemiker sehen sich deshalb heute genötigt, in den Metallammoniaksalzen entweder mit Blomstrand-Jörgensen solche den Kohlenwasserstoffketten nachgebildete Stickstoffwasserstoffketten anzunehmen, oder diese Verbindungen als Molekülverbindungen aufzufassen, d. h. einen unklaren Begriff durch ein schönes Wort zu ersetzen. Damit mag dieser Überblick über die Theorie der Metallammoniaksalze abgeschlossen werden, und wir gehen nun zur näheren Betrachtung dieser Verbindungen über.

A. Die Metallammoniaksalze der ersten Klasse.

I. Über die Bildung ammoniakärmerer Metallammoniaksalze aus Verbindungen, welche den allgemeinen Komplex $M(NH_3)_6$ enthalten.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, können die Metallammoniaksalze, welche auf ein Metallatom sechs Ammoniakmoleküle enthalten, je nach der Wertigkeit des Metalles in drei Unterklassen eingeteilt werden; dieselben werden durch folgende Formeln dargestellt:

$$\overset{IV}{M}(NH_3)_6X_4;\quad \overset{III}{M}(NH_3)_6X_3;\quad \overset{II}{M}(NH_3)_6X_2.$$

Aus diesen Verbindungen leiten sich durch Verlust von Ammoniak ammoniakärmere Verbindungen ab. Wir betrachten zunächst diejenigen, welche sich von den Metallammoniaksalzen $\overset{III}{M}(NH_3)_6X_3$ ableiten, weil dieselben am besten untersucht sind.

1. Bildung ammoniakärmerer Verbindungen aus Metallammoniaksalzen der allgemeinen Formel $M(NH_3)_6X_3$.

Verbindungen der Formel $M(NH_3)_6X_3$ kennen wir beim Kobalt, Chrom, Rhodium; da dieselben äufserst beständig sind, sind sie sehr gut charakterisiert. Man bezeichnet sie als Luteosalze und ihre Formeln sind

$$Co(NH_3)_6X_3;\quad Cr(NH_3)_6X_3;\quad Rh(NH_3)_6X_3,$$

wobei X einen einwertigen Säurerest darstellt.

Die charakteristischste Eigenschaft dieser Verbindungen ist ihr ausgeprägter Charakter als Salze starker Basen,[1] der in vieler Hinsicht an die Alkalisalze erinnert und sie an die Seite substituierter Ammoniumsalze stellt.

Den Verbindungen der Formel $M(NH_3)_6X_3$ schliefsen sich Verbindungen $M(NH_3)_5X_3$ an, welche entweder direkt aus den ersteren durch Verlust von einem Molekül Ammoniak entstehen können

$$Cr(NH_3)_6Cl_3 = NH_3 + Cr(NH_3)_5Cl_3$$

oder auf andere Weise dargestellt werden, jedoch stets als Abkömmlinge der Verbindungen $M(NH_3)_6X_3$ erscheinen.

Wir können also allgemein sagen: Aus den Verbindungen $M(NH_3)_6X_3$ leiten sich durch Verlust eines Ammoniakmoleküls Verbindungen $M(NH_3)_5X_3$ ab.

[1] Diese Basen können im freien Zustande erhalten werden und verhalten sich genau wie Alkalihydroxyde; sie ziehen CO_2 aus der Luft an, fällen Metallhydroxyde aus den Salzen. u. s. w.

Mit diesem Verlust eines Ammoniakmoleküls tritt aber gleichzeitig Funktionswechsel eines Säurerestes X ein. Dieser Funktionswechsel kann am klarsten folgendermafsen ausgedrückt werden: Während sich der betreffende negative Komplex vor dem Austritt des Ammoniakmoleküls als Jon verhielt, hat er nach demselben die Eigenschaft, als Jon zu wirken, eingebüfst.

Während sich also z. B. im Luteokobaltchlorid $Co(NH_3)_6Cl_3$ alle drei Chloratome als Jonen verhalten, durch Silbernitrat in der Kälte sofort als Chlorsilber ausgefällt werden, ist dies in dem durch Verlust eines Ammoniaks daraus entstehenden Cloropurpureochlorid $Co(NH_3)_5Cl_3$ nicht mehr der Fall: zwei Chloratome verhalten sich als Jonen, werden durch Silbernitrat in der Kälte ausgefällt, während das dritte sich ganz analog verhält wie Chlor in Cloräthan, d. h. nicht mehr als Jon.

Dieser Unterschied ist äufserst charakteristisch und läfst sich speziell gut nachweisen, weil man in demselben Molekül beide Funktionen vergleichen kann.

Eine für die Unterscheidung des Charakters der Säurereste wichtige Reaktion, deren wir uns auch noch bedienen werden, ist die Eigenschaft der als Jonen wirkenden Chloratome sich mit Kaliumplatinchlorid und Kaliumplatinchlorür umzusetzen unter Bildung von Chlorkalium und Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure und Platochlorwasserstoffsäure, während den nicht mehr als Jonen wirkenden Säureresten diese Umsetzungsfähigkeit abgeht, z. B.

$$2Co(NH_3)_6Cl_3 + 3K_2PtCl_6 = 6KCl + (Co(NH_3)_6)_2(PtCl_6)_3$$

$$Co(NH_3)_5Cl_3 + K_2PtCl_6 = 2KCl + Co(NH_3)_5{}^{Cl}_{PtCl_6}$$

Eine andere nicht minder wichtige Eigenschaft zur Unterscheidung der beiden Funktionen ist die Eigenschaft der als Jonen vorhandenen Chloratome durch konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte als Salzsäure ausgeschieden zu werden, während den nicht mehr als Jonen wirkenden Chloratomen diese Reaktion nicht mehr zukommt.

Die Verbindungen $M(NH_3)_5X_3$ werden Purpureosalze genannt; man kennt solche von vier verschiedenen Metallen. Dieselben mögen durch folgende Formeln, in denen der nicht mehr als Jon wirkende Säurerest in die Klammer eingeschlossen ist, dargestellt werden:

$\left(Co^{(NH_3)_5}_{X}\right)X_2$:	$\left(Cr^{(NH_3)_5}_{X}\right)X_2$:	$\left(Ir^{(NH_3)_5}_{X}\right)X_2$:	$\left(Rh^{(NH_3)_5}_{X}\right)X_2$
Purpureokobaltsalze:	Purpureo-chromsalze;	Purpureoiridiumsalze:	**Purpureo-rhodiumsalze.**

Wodurch wird nun dieser Funktionswechsel bedingt?

Die allgemeine Ansicht ist die, dafs der Unterschied in der Wirkungsweise der Säurereste dadurch bedingt werde, dafs die als Jonen wirkenden Säurereste indirekt durch Ammoniak mit dem Metallatom verbunden sind, während die nicht als Jonen wirkenden direkt an das betreffende Metallatom gebunden sind.

Dieses Prinzip, dessen Richtigkeit durch das ganze experimentelle Material gestützt wird, steht jedoch in Gegensatz zu unseren heutigen Ansichten über die Konstitution der Salze. Wenn wir ein Metallsalz, dessen Formel wir MX_3 schreiben können, in Wasser auflösen, so nehmen wir an, dafs eine Dissociation in die Jonen M und X_3 eintrete, während die obige Auffassung dazu führt, solche direkt an Metall gebundene negativen Reste als der Dissociation in wässeriger Lösung unfähig zu betrachten. Wir haben hier somit einen vor der Hand nicht zu erklärenden Widerspruch.

Bis jetzt wurden nur diejenigen Verbindungen betrachtet, welche durch Verlust eines Moleküls Ammoniak unter gleichzeitigem Funktionswechsel eines Säurerestes aus den Verbindungen MA_6X_3 entstehen.

Die nächste Frage, die sich aufwirft, ist folgende: Wie viel mal kann dieser gleiche Prozefs eintreten?

Betrachten wir zunächst die von Jörgensen für Luteosalze und Purpureosalze aufgestellten Formeln:

$$M\begin{cases} NH_3 - Cl \\ NH_3 - Cl \\ NH_3 - NH_3 - NH_3 - NH_3Cl \end{cases} \qquad M\begin{cases} Cl \\ NH_3 - Cl \\ NH_3 - NH_3 - NH_3 - NH_3 - Cl \end{cases}$$

Luteosalze — Purpureosalze.

Jörgensen folgt dabei dem Vorgange Blomstrands. Die Formel von Jörgensen für die Luteosalze erklärt, warum mit dem Verlust eines Ammoniakmoleküls gleichzeitig ein Funktionswechsel des Säurerestes eintreten mufs. Aus der Betrachtung der Formel für die Purpureosalze ergiebt sich, dafs derselbe Vorgang nur noch einmal eintreten kann, denn aus der dadurch entstehenden Verbindung

$$M\begin{cases} X \\ X \\ NH_3 - NH_3 - NH_3 - NH_3 - X \end{cases}$$

wird durch weiteren Verlust von einem Ammoniakmolokül eine Verbindung

$$M\begin{cases} X \\ X \\ NH_3 - NH_3 - NH_3 - X \end{cases}$$

entstehen. In dieser letzteren mufs aber das dritte negative Radikal dieselben Eigenschaften besitzen, wie in der vorhergehenden Verbindung, denn in den Luteosalzen haben die durch ein Ammoniakmolekül gebundenen Säureradikale dieselben Eigenschaften wie das durch eine Kette von vier Ammoniakmolekülen gebundene; es mufs somit auch der in der letzten Formel durch eine Kette von drei Ammoniakmolekülen gebundene Säurerest gleiche Eigenschaften besitzen.

Dies mufs aus der Theorie von Blomstrand-Jörgensen gefolgert werden. Wie verhalten sich dazu die Thatsachen?

Es zeigt sich zunächst, dafs aus dem Molekül der Purpureosalze ein Ammoniakmolekül austreten kann und dafs dabei auch der Funktionswechsel eines zweiten negativen Restes eintritt. Es entstehen die sogenannten Praseosalze $\left(M^{(NH_3)_4}_{X_2}\right)X$, in denen sich nur noch ein negativer Rest als Jon verhält.

Soweit stimmen die Thatsachen mit der Formel von Jörgensen. Wir kennen auch Verbindungen, welche noch ein Molekül Ammoniak weniger enthalten, also der Formel $M^{(NH_3)_3}_{X_3}$ entsprechen. Dieselben verhalten sich aber nicht, wie es nach der Theorie von Blomstrand-Jörgensen zu erwarten wäre, als einwertige Basen, sondern es zeigt sich, dafs der Bildungsvorgang dieser Verbindungen ganz genau derselbe ist, wie derjenige der Bildung der Purpureosalze aus Luteosalzen, derselbe wie die Entstehung der Praseosalze aus den Purpureosalzen: Verlust eines Ammoniaks unter Änderung der chemischen Funktion eines Säurerestes.

In den Verbindungen $M^{(NH_3)_3}_{X_3}$ zeigt überhaupt kein negativer Komplex mehr das Verhalten eines Jons.

Dies geht aus dem Verhalten des Hexakobaltaminnitrits $Co^{(NH_3)}_{(NO_2)}$ hervor. Als charakteristische Eigenschaft desselben wird von Gibbs hervorgehoben, dafs es mit Kaliumchromat, Bichromat, Ammonoxalat, Silbernitrat keinen Niederschlag erzeugt, womit die Abwesenheit der Luteo-, Roseo- und Oktamingruppe erwiesen ist. Diese Reaktionslosigkeit weist aber schon entschieden darauf hin, dafs beim Verlust des dritten Ammoniakmoleküls auch der dritte Säurerest seine Funktion geändert hat. Ein geradezu typisches Beispiel besitzen wir in dem von Palmaer entdeckten Hexairidiumaminchlorid $Ir^{(NH_3)_3}_{Cl_3}$. Während die den Purpureo- und Praseoreihen des Iridiums entsprechenden Verbindungen

$\left(Ir^{(NH_3)_5}_{Cl}\right)Cl_2$ $\left(Ir^{(NH_3)_4}_{Cl_2}\right)Cl$

schon in der Kälte beim Zusammenreiben mit konzentrierter Schwefelsäure im ersten Fall zwei,[1] im zweiten Fall ein[2] Chloratom als Salzsäure entbinden, kann das Hexairidiumaminchlorid $Jr^{(NH_3)_3}_{Cl_3}$ mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht werden, ohne dafs ein Ersatz des Chlors durch Schwefelsäure eintritt.[3]

Im Hexairidiumaminchlorid haben sämtliche Chloratome die Eigenschaft, als Jonen zu wirken, eingebüfst.

Dieses Verhalten wird durch die Formeln von Blomstrand-Jörgensen nicht mehr erklärt, dieselben können also nicht der richtige Ausdruck für die Konstitution der Metallammoniaksalze sein.

Wir können aber in der obigen Entwickelung noch weiter gehen. Aus der Formel von Jörgensen für die Verbindungen der Hexaminreihe

$$M \begin{cases} X \\ X \\ NH_3 - NH_3 - NH_3 - X \end{cases}$$

mufs sich durch weiteren Verlust eines Ammoniakmoleküls eine Verbindung $M^{X_3}_{(NH_3)_2}$

$$M \begin{cases} X \\ X \\ NH_3 - NH_3 - X \end{cases}$$

ableiten lassen, und letztere mufs als Salz einer einwertigen Base, einen der negativen Komplexe als Jon enthalten.

Auch damit stimmen die thatsächlichen Verhältnisse gar nicht überein. Eine Verbindung der Formel $M^{(NH_3)_2}_{X_3}$ besteht überhaupt nicht, sondern es zeigt sich, dafs beim Austritt eines weiteren Ammoniakmoleküls zugleich Ersatz desselben durch ein Säureradikal eintritt: es entsteht ein Komplex $M^{(NH_3)_2}_{X_4}$, welcher in den Tetraminmetallsalzen auftritt und dessen Eigenschaften wir noch betrachten werden. Dieses Verhalten der Körper der Hexaminreihe bei ihrem Übergang in solche der Tetraminreihe zeigt uns, dafs wir es bei sämtlichen entwickelten Übergängen durch Ammoniakverlust nicht blofs mit einem Austreten von Ammoniakmolekülen zu thun haben, sondern mit einer wirklichen Substitution der Ammoniakmoleküle durch Säurereste, denn im Augenblick, wo sich die im Molekül befindlichen Säurereste substituiert haben, tritt ein weiterer Säurerest von auswärts in den Molekülkomplex ein.

---

[1]) *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 16. [2] ibid. **22**, 17. [3] ibid. **22**, 15.

$$1)\ Co(NH_3)_6(NO_2)_3 = NH_3 + \left(Co{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right)(NO_2)_2$$

$$2)\ \left(Co{(NH_3)_5 \atop (NO_2)}\right)(NO_2)_2 = NH_3 + \left(Co{(NH_3)_4 \atop (NO_2)_2}\right)NO_2$$

$$3)\ \left(Co{(NH_3)_4 \atop (NO_2)_2}\right)NO_2 = NH_3 + \left(Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right)$$

$$4)\ Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3} + NO_2 = NH_3 + Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}.$$

Aber noch eine ganz andere, nicht minder wichtige Beziehung ergiebt sich. Wir haben gesehen, daſs mit der schrittweisen Substitution von einem, zwei, drei negativen Komplexen für Ammoniakmoleküle aus dem dreiwertigen positiven Luteoradikal $(M(NH_3)_6)^{III}$, das zweiwertige positive Purpureoradikal $\left(M{(NH_3)_5 \atop X}\right)^{II}$, das einwertige positive Praseoradikal $\left(M{(NH_3)_4 \atop X_2}\right)^{I}$ und schliesſslich ein geradezu neutraler Körper $\left(M{(NH_3)_3 \atop X_3}\right)$ entsteht, und nun finden wir, daſs durch Substitution eines weiteren Ammoniaks im neutralen Molekül $\left(M{(NH_3)_3 \atop X_3}\right)$ durch ein negatives Radikal, aus demselben ein negatives einwertiges Radikal wird, welches in elektrochemisch entgegengesetztem Sinne das vollständige Analogon des Praseoradikals darstellt.

Die Verbindungen der letzten Reihe sind beim Kobalt schon längst bekannt, es sind die Tetraminkobaltverbindungen von Erdmann.

Dieser successive Funktionswechsel des, in diesen sämtlichen Verbindungen wirkenden zusammengesetzten Radikals (MR_6) wir[d] am klarsten durch folgende Reihe von Verbindungen, die sämtlic[h] beim Kobalt gut untersucht sind, hervorgehoben.

Die in Klammern eingeschlossenen Säurereste, NO_2 und X, si[nd] wieder diejenigen, welche nicht mehr als Jonen wirken, und wi[e] diese Formulierungsweise im weiteren beibehalten werden.

$(Co(NH_3)_6X_3$	Luteosalze
$\left(Co{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right)X_2$	Xanthosalze
$\left(Co{(NH_3)_4 \atop (NO_2)_2}\right)X$	Croceosalze
$\left(Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right)$	Hexaminkobaltnitrit
$\left(Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\right)K$	Tetraminkobaltkaliumnitrit.

Auch beim Chrom kennen wir Verbindungen, welche der allgemeinen Formel $\left(Cr{(NH_3)_2 \atop X_4}\right)R$ entsprechen. Es sind dies das Sal[z]

von REINECKE und die korrespondierenden Salze, welche neuerdings von CHRISTENSEN [1] eingehend untersucht worden sind.

$\left(Cr_{(NH_3)_2}^{(SCN)_4}\right)NH_4$ Salz von REINECKE.

Diesen eigentümlichen Übergang von den basischen Metallammoniakradikalen zu ähnlichen als Säure wirkenden Komplexen vermag die BLOMSTRAND-JÖRGENSENsche Auffassung der Metallammoniaksalze in keiner Weise zu erklären, und dieselbe erscheint mir deshalb unhaltbar.

In der Formel der Tetraminsalze befinden sich noch zwei Ammoniakmoleküle, und es ist nach obiger Übergangsreihe zu erwarten, dafs man durch weitere Substitution von Ammoniak durch Säurereste, zunächst durch Substitution eines Moleküls Ammoniak zu einem zweiwertigen Säureradikal, durch Substitution der zwei Ammoniakmoleküle durch zwei Säurereste zu einem dreiwertigen Säureradikal gelangen wird.

Verbindungen, welche der Formel $\left(M_{X_5}^{(NH_3)}\right)R_2$ entsprechen, kennen wir zwar noch nicht; um so merkwürdiger erscheint es jedoch, dafs wir durch Substitution aller beiden Ammoniakmoleküle zu den so gut charakterisierten dreiwertigen Säureradikalen der allgemeinen Formel (MX_6) gelangen. Zunächst sei hier auf das Kobaltkaliumnitrit, als Schlufsglied der oben angeführten Übergangsreihe hingewiesen:

$(Co(NO_2)_6)K_3$.

Da in den Verbindungen $\left(M_{X_3}^{(NH_3)_3}\right)$ sämtliche drei negativen Komplexe direkt mit dem Metallatom verbunden sind, so müssen auch die drei Ammoniakmoleküle mit demselben direkt verbunden sein, und da wir durch Substitution dieser drei Ammoniakmoleküle durch negative Reste zu den so gut charakterisierten Säureradikalen (MX_6) gelangen, so müssen in diesen sämtliche sechs Säureradikale direkt mit dem Metall gebunden sein.

Ausgehend von der Zahl 6 der in den Metallammoniaksalzen auftretenden Ammoniakmolekülen haben wir einen Übergang gefunden zu der Zahl 6 der in den Salzen der Metallhalogensäuren und ähnlichen Verbindungen vorhandenen einwertigen negativen Komplexe, und da in den Verbindungen $M_{X_3}^{(NH_3)_3}$ sämtliche Radikale direkt an Metall gebunden sein müssen, schliefsen wir, d a f s d e n M e t a l l-

[1] *Journ. pr. Chem.* **45**, 213, 356.

atomen die Eigenschaft zukommen mufs, sechs solcher Reste zu binden.

Die Zahl der der Formel $(MX_6)R_3$ entsprechenden Verbindungen ist äufserst zahlreich. Noch einmal sei hier darauf aufmerksam gemacht, dafs die gröfsere oder geringere Beständigkeit der Verbindungen, welche obiger Formel entsprechen, kein Unterscheidungsprinzip abgeben kann. Die derselben Grundformel entsprechenden Verbindungen repräsentieren mehr oder minder stabile Fälle derselben intramolekularen Gleichgewichtslage.

In diesem Sinne ist auch folgende Zusammenstellung gemacht:

R_3CoCy_6; R_3RhCy_6; R_3CrCy_6; R_3MnCy_6;
R_3IrCy_6; R_3FeCy_6 R_3CrCl_6; R_3FeCl_6;
R_3IrCl_6; R_3RhCl_6; R_3TlFl_6;
R_3AlFl_6; R_3FeFl_6; R_3CrFl_6
$R_3Fe(SCy)_6$; $R_3Co(NO_2)_6$; $R_3Rh(NO_2)_6$.

Alle einzelnen Salze aufführen zu wollen, hätte keinen Zweck, es sei hier nur darauf hingewiesen, dafs viele dieser Reihen, welche leicht vermehrt werden können, durch mannigfache krystallographische Beziehungen miteinander verknüpft sind.

2. Bildung ammoniakärmerer Verbindungen aus Metallammoniaksalzen der allgemeinen Formel $M(NH_3)_6X_4$.

Wir wenden uns nun zur Betrachtung einer analogen, zwischen Metallammoniaksalzen, Halogendoppelsalzen und ähnlichen Verbindungen vierwertiger Elemente bestehenden Übergangsreihe.

Dieselbe ist interessant wegen der in sie einzureihenden Platinbasen, welche sich vom vierwertigen Platin ableiten.

Als ammoniakreichste Verbindungen seien folgende erwähnt:

$Pt(NH_3)_6X_4$; $Ti(NH_3)_6Cl_4$; $Sn(NH_3)_6J_4$; $Si(NH_3)_6Cl_4$.
Base von DRECHSEL

Verbindungen der Formel $\left(M{(NH_3)_5 \atop X}\right)X_3$, entstanden aus $(M(NH_3)_6X_4)$ durch Verlust eines Ammoniakmoleküls und Funktionswechsel eines Säurerestes, sind bis jetzt nicht bekannt; hingegen sind die Verbindungen der Formel $\left(M{(NH_3)_4 \atop X_2}\right)X_2$, entstanden aus $(M(NH_3)_6X_4$ durch Verlust zweier Ammoniakmoleküle und Funktionswechsel zweier Säurereste äufserst zahlreich. Denselben entsprechen die so ungemein zahlreichen Platinidiamminsalze der allgemeinen Formel

An diese Platinverbindungen schliefsen sich die analogen Rutheniumammoniaksalze an, von denen man schon zwei verschiedene Reihen kennt:

$$\left(\begin{matrix} NO \\ RuOH \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right)X_2 \,[1] \quad \left(\begin{matrix} NO \\ RuCl \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right)X_2 \,[2]$$

Der Formel $\left(M^{(NH_3)_2}_{X_2}\right)X$ entsprechen die wasserfreien Platinimonodiammine $Pt(NH_3)_2X_4$. Dieselben entstehen nämlich durch Anlagerung zweier einwertiger Säureradikale an die Platosomonodiammine $Pt^{(NH_3)_2}_{X_2}$, für welche letztere, wie wir sehen werden, sich die Formel $\left(Pt^{(NH_3)_2}_{X}\right)X$ als einzig richtige ergiebt.

Durch die Formel $\left(Pt^{(NH_3)_2}_{X_4}\right)$, welche Verbindungen darstellt, in denen kein Säureradikal mehr als Jon wirkt, müssen die beiden isomeren Reihen der Platiniammine und Platinisemidiammine versinnlicht werden. Dies geht mit Sicherheit aus ihrem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure hervor.

Nach CLEVE kommt den Platiniamminsalzen die Formel

$$\begin{matrix} X \diagdown & & NH_3 - X \\ & Pt & \\ X \diagup & & NH_3 - X \end{matrix},$$

den Platinisemidiamminsalsen die Formel

$$\begin{matrix} X \diagdown & & \diagup X \\ & Pt & \\ X \diagup & & \diagdown NH_3 - NH_3 - X \end{matrix}$$

zu. Darnach müfste also das Platiniamminchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht zwei Chloratome als Salzsäure entwickeln, das Platinisemidiamminchlorid dagegen ein Chloratom als Salzsäure abscheiden. Die beiden verhalten sich jedoch ganz anders. Sowohl Platiniamminchlorid als auch Platinisemidiamminchlorid können mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt werden, ohne dafs sie die geringste Veränderung erleiden, der beste Beweis, dafs sich keines der Chloratome als Jon verhält.

Worauf die Isomerie der beiden Reihen beruht, werden wir später sehen.

Dafs auch hier ein gradueller Übergang von den Metallammoniaksalzen zu den, als Salze von Säureradikalen erscheinenden Verbindungen $(MX_6)R_2$ besteht, wird durch die Thatsache bewiesen,

---

[1] *Compt rend.* **108**, 1300—1313.

[2] *Compt. rend.* **111**, 969.

dafs aus der sich neutral verhaltenden Verbindung $Pt^{(NH_3)_2}_{Cl_4}$, durch Ersatz eines weiteren Ammoniaks durch ein Chloratom ein einwertiges negatives Radikal $\left(Pt^{NH_3}_{Cl_5}\right)$ entsteht. Das Kaliumsalz dieses einwertigen Säureradikals[1] ist von Cossa entdeckt worden. Von dem einwertigen negativen Radikal $\left(Pt^{C_5H_5N}_{Cl_5}\right)$ kennen wir das Pyridinsalz. Dasselbe, schon lange bekannt, wurde von Ch. Anderson (*Ann.* XCVI) entdeckt.[2] Substituieren wir endlich auch noch das letzte Ammoniak durch ein Säureradikal, so müssen wir, entsprechend unserer Ableitung, zu zweiwertigen negativen Radikalen $(MX_6)^{II}$ gelangen. Dies ist die allgemeine Formel der in den Platinhalogenwasserstoffsäuren und den analogen Verbindungen anderer vierwertiger Elemente auftretenden negativen Radikale. Unsere Annahme, dafs auch bei den vierwertigen Elementen ein kontinuierlicher Übergang zwischen Halogendoppelsalzen und Metallhalogensäuren u. s. w. besteht, findet also volle Bestätigung. Die Zahl der nach der allgemeinen Formel $(MX_6)R_2$ zusammengesetzten Verbindungen ist so grofs, dafs es genügen wird, auf einige der wichtigsten Repräsentanten hinzuweisen.

$(PtCl_6)R_2$; $(PtBr_6)R_2$;
$(SiFl_6)R_2$; $(SnFl_6)R_2$; $(TiFl_6)R_2$; $Zr(Fl_6)R_2$
$\left(Ru^{NO}_{Cl_5}\right)(R)_2$;

3) Bildung ammoniakärmerer Verbindungen aus Metallammoniaksalzen der allgemeinen Formel $M(NH_3)_6X_2$.

So vollständig die aus den Verbindungen $M(NH_3)_6X_3$ und $M(NH_3)_6X_4$ sich ableitenden Übergangsreihen schon heute sind, um so unvollständiger ist die aus den Verbindungen $M(NH_3)_6X_2$ sich ableitende.

Dieselbe mufs sich durch folgende Formeln darstellen lassen:

1. $M(NH_3)_6X_2$; 2. $\left(M^{(NH_3)_5}_{X}\right)X$; 3. $\left(M^{(NH_3)_4}_{X_2}\right)$; 4. $\left(M^{(NH_3)_3}_{X_3}\right)R$; 5. $\left(M^{(NH_3)_2}_{X_4}\right)R_2$;
6. $\left(M^{(NH_3)}_{X_5}\right)R_3$; 7. $(MX_6)R_4$.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1890), 2503.

[2] Für dasselbe hat Blomstrand, (*Chemie der Jetztzeit* 410) folgende Formel aufgestellt:

```
Cl       Py — Cl — Cl       Cl — Cl — Py
   \    /             \    /
     Pt                 Pt                .
   /    \             /    \
Cl       Py — Cl — Cl       Cl — Cl — Py
```

Die Verbindungen der ersten und letzten Formel ausgenommen, konnte ich in der Litteratur bis jetzt nur eine Verbindung finden, welche anscheinend der Formel 5 entspricht.

Es ist dies der Körper $\left(Cu^{Cl_4}_{(NH_3)_2}\right)(NH_4)_2$.[1]

Dies hat seinen Grund einerseits in der wenig eingehenden Untersuchung solcher Verbindungen, andererseits in der Eigentümlichkeit der Körper $(M(NH_3)_6X_2$ in anderer, später zu besprechender Weise in ammoniakärmere Verbindungen überzugehen.

Von Metallammoniaksalzen der Formel $M(NH_3)_6X_2$ kennt man dagegen eine ganze Reihe, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

$Ni(NH_3)_6Cl_2$; $Ni(NH_3)_6J_2$; $Ni(NH_3)_6Br_2$; $Ni(NH_3)_6S_2O_3$;
$Co(NH_3)_6Cl_2$; $Co(NH_3)_6Br_2$; $Co(NH_3)_6J_2$; $Co(NH_3)_6SO_4$; $Co(NH_3)_6(NO_3)_2$;
$Fe(NH_3)_6Cl_2$;
$Cu(NH_3)_6Cl_2$; $Cu(NH_3)_6Br_2$;
$Cd(NH_3)_6(NO_3)_2$;
$Ca(NH_3)_6Br_2$; $Ca(NH_3)_6J_2$.

Auch die Verbindungen der letzten Formel MX_6R_4 sind zahlreich und, entsprechend der Beständigkeit Vieler derselben, gut untersucht. Es seien hier folgende erwähnt:

R_4FeCy_6; R_4RuCy_6; R_4OsCy_6; R_4MnCy_6;
R_4CrCy_6; $R_4Ni(NO_2)_6$; K_4CdCl_6.

Da Verbindungen des Anfangsgliedes und des Endgliedes der Reihe zahlreich bekannt sind, so ist nicht daran zu zweifeln, dafs man auch die Zwischenglieder bei genauerer Untersuchung finden wird.

Damit haben wir also von zwei-, drei- und vierwertigen Elementen Verbindungsreihen abgeleitet, welche einen innigen Zusammenhang zwischen Metallammoniaksalzen und sogenannten Doppelsalzen erkennen lassen, und uns folgendes Bild ergeben:

$(\overset{II}{M}(NH_3)_6)X_2$	$(\overset{III}{M}(NH_3)_6)X_3$	$(\overset{IV}{M}(NH_3)_6)X_4$
$\left(M^{(NH_3)_5}_{X}\right)X$	$\left(M^{(NH_3)_5}_{X}\right)X_2$	$\left(M^{(NH_3)_5}_{X}\right)X_3$
$\left(M^{(NH_3)_4}_{X_2}\right)$	$\left(M^{(NH_3)_4}_{X_2}\right)X$	$\left(M^{(NH_3)_4}_{X_2}\right)X_2$
$\left(M^{(NH_3)_3}_{X_3}\right)R$	$\left(M^{(NH_3)_3}_{X_3}\right)$	$\left(M^{(NH_3)_3}_{X_3}\right)X$
$\left(M^{(NH_3)_2}_{X_4}\right)R_2$	$\left(M^{(NH_3)_2}_{X_4}\right)R$	$\left(M^{(NH_3)_2}_{X_4}\right)$
$\left(M^{NH_3}_{X_5}\right)R_3$	$\left(M^{NH_3}_{X_5}\right)R_2$	$\left(M^{NH_3}_{X_5}\right)R$
$(MX_6)R_4$	$(MX_6)R_3$	$(MX_6)R_2$.

[1] *Journ. pr. Chem.* **60**, 374.

Die charakteristisch hervortretende Eigentümlichkeit aller dieser Formeln ist die immer wiederkehrende Zahl von sechs Gruppen, welche sich gleichsam mit dem Metallatom zu den, durch die grofsen Klammern ausgedrückten, zusammengesetzten Radikalen verbunden haben. Da wir durch die Betrachtung der Verbindungen $\left(M^{(NH_3)_4}_{X_2}\right)$, $\left(\overset{III}{M}{}^{(NH_3)_3}_{X_3}\right)$ und $\left(\overset{II}{M}{}^{(NH_3)_2}_{X_4}\right)$ zu der Annahme genötigt werden, dafs in denselben sämtliche sechs Gruppen direkt mit dem Metallatom verbunden sind, und die anderen Verbindungen aus diesen durch Substitution einzelner Gruppen sich ableiten, so kommen wir zu dem wichtigen Schlufs, dafs den mit M bezeichneten Atomen die Fähigkeit zukommen mufs, in direkter Bindung mit sechs solchen Gruppen zu stehen.

II. Betrachtung der Hypothesen über die Konstitution der Doppelsalze.

Ehe wir zur Betrachtung von Beziehungen übergehen, welche die Metallammoniaksalze mit einer anderen Klasse von Verbindungen in Zusammenhang bringen, sei hier zunächst ein kurzer Überblick gegeben über die verschiedenen Ansichten, welche man über die Konstitution der Metallhalogenwasserstoffsäuren und analoge Verbindungen geäufsert hat.

Die Einteilung der Doppelcyanide in solche, welche durch Säuren zersetzt werden, und solche, welche nicht zersetzt werden, ist für spezielle Zwecke von Wichtigkeit; ein in konstitutioneller Hinsicht sich ergebendes Unterscheidungsprinzip bedingt jenes Verhalten jedoch nicht: überall bestehen Übergänge aus der einen Klasse in die andere.

Die Ansichten über die beständigeren dieser Verbindungen haben mit der Zeit sehr gewechselt und sind speziell bei den Verbindungen des Eisens entwickelt worden.

Nach Gay-Lussac und Liebig wäre in diesen Verbindungen das Eisen mit sämtlichem Cyan zu einem vierbasischen, sich den Haloïden analog verhaltenden Radikal, Ferrocyan, $FeCy_6$ zusammengetreten, wodurch die Salze zu Haloïdsalzen werden $(FeCy_6)K_4$. Das Ferricyankalium sollte ein doppelt so grofses Radikal (Fe_2Cy_{12}) enthalten, welches sechsbasisch wirken und sich vom sogenannten sechswertigen Doppelatom des Eisens ableiten sollte.

Graham nahm in den Cyaneisenverbindungen ein spezielles dreibasisches Radikal $(CN)_3$ an.

BERZELIUS fafste die Doppelcyanverbindungen als gepaarte Verbindungen $4KCy.FeCy_2$ u. s. w. auf; diese Paarungsformeln wurden später von BLOMSTRAND strukturchemisch entwickelt, indem er die bei den Metall-Ammoniaksalzen entwickelten Kettenformeln auf die Doppelcyanide anwandte.

In neuerer Zeit nahm man vielfach eine von ERLENMEYER aufgestellte Ansicht an, dafs in den Eisendoppelcyaniden und anderen beständigen Doppelcyaniden das Radikal der Cyanursäure, das sogenannte Tricyan, als negativer Rest vorhanden sei.

```
          N—C
        //    \\
   — C          N
          N=C
```

Diese Ansicht ist unhaltbar, denn wie FREUND [1] bewiesen hat, verhalten sich, z. B. in der Ferrocyanwasserstoffsäure, sämtliche Cyangruppen als solche, indem sie sämtlich die PINNERsche Reaktion, den Übergang der Cyangruppe in die Imidoäthergruppe zeigen, was ein Radikal der obigen Formel nicht thun würde.

Von den übrigen Formeln haben nur wenige Anklang gefunden; man hat meistens nur die empirisch festgestellte Thatsache dadurch zum Ausdruck gebracht, dafs man annahm, im Ferrocyankalium und im Ferricyankalium seien besonders stabile, zusammengesetzte Radikale vorhanden.

Für die Erklärung der Konstitution der Halogendoppelsalze war immer die ausgesprochene Analogie, welche zwischen ihnen und den entsprechenden Salzen der sauerstoffhaltigen Säuren besteht, mafsgebend.

Schon BERZELIUS ging bei ihrer Betrachtung von diesen Beziehungen aus.

BLOMSTRAND zog dieselben ebenfalls in Betracht, nahm aber gleichzeitig Rücksicht auf die analoge Zusammensetzung der Metallammoniaksalze und stellte deshalb für die Metallhalogendoppelsalze Formeln auf, welche denjenigen der Metallammoniaksalze nachgebildet waren.

HORSTMANN (*Theoretische Chemie* 1885, 360) nimmt an, dafs die Wertigkeit vieler Grundstoffe durch den Hinzutritt positiver Elemente für die Haloïde gröfser werde, als sie es ohne diesen Hinzutritt war.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1888) [illegible]

Er nimmt also an, dafs sowohl positive als auch negative Komplexe direkt mit dem Metallatom verbunden sind, ein Gedanke, den schon WURTZ in seiner „*Théorie atomique*“ entwickelt hat.

Dem Kaliumplatinchlorid käme also die Formel zu $\overset{\text{VIII}}{Pt}{}^{K_2}_{Cl_6}$, mit achtwertigem Platin; in den Verbindungen $Cr^{Fl_6}_{R_3}$ müfste Chrom neunwertig wirken u. s. w. Dafs diese Annahmen wenig Wahrscheinlichkeit besitzen, liegt auf der Hand.

REMSEN [1] hat in neuerer Zeit die BLOMSTRANDschen Ansichten wieder in den Vordergrund gestellt. Nach dieser Auffassungsweise erhält man Formeln wie folgende:

$$Fe \begin{cases} Cl - Cl - K \\ Cl - Cl - K \\ Cl - Cl - K \end{cases} \qquad Cr \begin{cases} Fl - Fl - K \\ Fl - Fl - K \\ Fl - Fl - K. \end{cases}$$

Solche Formeln lassen sich aufstellen, so lange die Zahl der hinzugetretenen Moleküle Halogensalze nicht gröfser ist als die Anzahl der im Molekül vorhandenen Halogenatome.

Da aber eine ganze Reihe unzweifelhafter Verbindungen bekannt sind, welche durch Addition von mehr Halogensalzmolekülen entstehen, nimmt REMSEN an, dafs eine zweite Gruppe von Salzen besteht, in denen die dreiwertige Halogengruppe $\overset{X}{\diagup\,\diagdown}{}\atop{-X-X-}$ wirke, die Halogene also als dreiwertige Elemente funktionieren.

Das Salz $CdCl_2 4KCl$ erhält die Formel $Cd \begin{cases} Cl \begin{cases} Cl - K \\ | \\ Cl - K \end{cases} \\ Cl \begin{cases} Cl - K \\ | \\ Cl - K \end{cases} \end{cases}$

Das Salz $CuCl.2KCl$ die Formel $Cu\,Cl \begin{cases} Cl - K \\ | \\ Cl - K \end{cases}$

u. s. w.

Die Zahl der Hypothesen über die Konstitution der Doppelsalze ist also sehr grofs, doch keine derselben bringt die hier in unzweideutiger Weise nachgewiesenen engen Beziehungen zwischen ihnen und den Metallammoniaksalzen zum Ausdruck.

Von denjenigen Hypothesen, welche mit unserer früheren Schlufsfolgerung, dafs sämtliche Gruppen mit dem Metallatom verbunden sind, in Übereinstimmung sind, ist die WURTZ-HORSTMANNsche Ansicht unwahrscheinlich, während die GAY-LUSSAC-LIEBIGsche sich auf die

---

[1] IRA REMSEN; On the Nature and Structure of the Doubles Halides. *Amer. Chem. Journ.* **11**. Heft 5.

Ferrocyanverbindungen beschränkt und dadurch die Beziehungen derselben mit anderen Doppelsalzen verwischt.

Eine eingehende Diskussion der einzelnen Hypothesen würde jedoch hier zu weit führen, und sei deshalb von einer weiteren Besprechung derselben abgesehen.

III. Über die Fähigkeit des Wassers, Ammoniak in den Metallammoniaksalzen zu ersetzen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, kommt dem Wasser die Eigenschaft zu, in den Metallammoniaksalzen Ammoniak zu substituieren.

Wir haben zwischen diesen Molekülen ein ganz analoges Substitutionsgesetz, wie z. B. zwischen einwertigen Elementen. Wie im Chlorkalium ein Atom Chlor durch ein Atom Brom ersetzt werden kann, genau so können wir in den Metallammoniakverbindungen ein Molekül Ammoniak durch ein Molekül Wasser ersetzen,

z. B.: $Co(NH_3)_6Cl_3$; $\left(Co{(NH_3)_5 \atop H_2O}\right)Cl_3$; $\left(Co{(NH_3)_4 \atop (H_2O)_2}\right)Cl_3$

Wir haben bei der Betrachtung dieser Substitutionsvorgänge zwei verschiedene Gesichtspunkte näher zu beleuchten. Zunächst ist zu untersuchen, bis zu welcher Grenze sich die Substitutionsfähigkeit des Wassers für Ammoniak verfolgen läfst, und dann sind die Beziehungen zu erforschen, welche zwischen der Rolle des Ammoniaks in diesen Verbindungen und der Rolle des Wassers bestehen.

a) Über die Grenze der Substitutionsfähigkeit von Ammoniak durch Wasser.

Es wurde früher schon darauf hingewiesen, dafs die höchste Zahl von Ammoniakmolekülen, welche man in genau untersuchten Metallammoniaksalzen konstatiert hat, gleich 6 ist. Gehen wir von diesen ammoniakreichsten Verbindungen aus, so kommen wir durch Substitution eines Moleküls Ammoniak durch ein Molekül Wasser zu Verbindungen, welche das Radikal $\left(M{(NH_3)_5 \atop H_2O}\right)$ enthalten. Dieselben werden bei den dreiwertigen Metallen als Roseosalze bezeichnet und sind sehr gut untersucht. Man kennt folgende Roseoreihen:

$\left(Co{(NH_3)_5 \atop H_2O}\right)X_3$;	$\left(Cr{(NH_3)_5 \atop (H_2O)}\right)X_3$;	$\left(Rh{(NH_3)_5 \atop H_2O}\right)X_3$;	$\left(Ir{(NH_3)_5 \atop H_2O}\right)X_3$
Roseokobaltsalze	Roseochromsalze	Roseorhodiumsalze	Roseoiridiumsalze.

Von analogen Verbindungen eines zweiwertigen Metalls kennt man z. B. $\left(\mathrm{Zn}{\mathrm{(NH_3)_5} \atop \mathrm{H_2O}}\right)\mathrm{Cl_2}$.

Substituieren wir zwei Ammoniakmoleküle durch zwei Moleküle Wasser, so erhalten wir Körper, welche den Komplex $\left(\mathrm{M}{\mathrm{(NH_3)_4} \atop \mathrm{(H_2O)_2}}\right)$ enthalten.

Wir kennen solche Verbindungen durch die neuesten Untersuchungen von JÖRGENSEN über die Roseotetraminkobaltsalze[1] $\left(\mathrm{Co}{\mathrm{(NH_3)_4} \atop \mathrm{(H_2O)_2}}\right)\mathrm{X_3}$. Auch folgende beiden Salze gehören in diese Klasse:

$$\left(\mathrm{Ni}{\mathrm{(NH_3)_4} \atop \mathrm{(H_2O)_2}}\right)\mathrm{SO_4}; \qquad \left(\mathrm{Ni}{\mathrm{(NH_3)_4} \atop \mathrm{(H_2O)_2}}\right)\mathrm{(NO_3)_2}.^{2}$$

Von Verbindungen, welche durch Substitution von drei Ammoniakmolekülen durch drei Moleküle Wasser entstanden sind, kennen wir das Salz

$$\left(\mathrm{Ni}{\mathrm{(NH_3)_3} \atop \mathrm{(H_2O)_3}}\right)\mathrm{SO_4}.$$

Ersetzen wir immer mehr Ammoniak durch Wasser, so gelangen wir zu Verbindungen, welche folgende Komplexe enthalten: $\left(\mathrm{M}{\mathrm{(NH_3)_2} \atop \mathrm{(H_2O)_4}}\right)$; $\left(\mathrm{M}{\mathrm{NH_3} \atop \mathrm{(H_2O)_5}}\right)$; $(\mathrm{M(H_2O)_6})$.

Salze, welche die beiden Radikale $\left(\mathrm{M}{\mathrm{(NH_3)_2} \atop \mathrm{(H_2O)_4}}\right)$, $\left(\mathrm{M}{\mathrm{NH_3} \atop \mathrm{(H_2O)_5}}\right)$, mithin noch Ammoniak enthalten, sind bis jetzt nicht beobachtet worden, was bei der geringen Bearbeitung dieses Gebietes der Chemie nicht auffallen kann. Durch Ersatz sämtlicher Moleküle Ammoniak durch Wasser gelangt man aber zu den bei vielen Metallen am häufigsten auftretenden Hydratformen ihrer Salze.

Was aber noch mehr Interesse beansprucht, ist die Thatsache, dafs die Zahl von sechs Wassermolekülen unter der grofsen Anzahl von Salzen als höchster Wassergehalt, bezogen auf ein Metallatom, erscheint.

Als Beispiele solcher Salze mögen hier folgende Erwähnung finden. 1. von zweiwertigen Metallen:

---

[1] Diese Zeitschr. 2, 279.

[2] LAURENT. *Jahresber. Chem.* 1852, 412.

$Ni(H_2O)_6Cl_2$; $Ni(H_2O)_6J_2$; $Ni(H_2O)_6(ClO_3)_2$;
$Ni(H_2O)_6S_2O_3$; $Ni(H_2O)_6S_2O_6$; $Ni(H_2O)_6(NO_3)_2$;
$Ni(H_2O)_6(BrO_3)_2$; $Ni(H_2O)_6(JO_3)_2$; $Ni(H_2O)_6SeO_4$;
$Co(H_2O)_6Cl_2$; $Co(H_2O)_6(ClO_3)_2$; $Co(H_2O)_6(BrO_3)_2$;
$Co(H_2O)_6S_2O_3$; $Co(H_2O)_6S_2O_6$; $Co(H_2O)_6(NO_3)_2$;
$Co(H_2O)_6(JO_3)_2$; $Co(H_2O)_6SeO_4$; —
$Zn(H_2O)_6(ClO_3)_2$; $Zn(H_2O)_6(BrO_3)_2$; $Zn(H_2O)_6(JO_3)_2$;
$Zn(H_2O)_6(H_2PO_2)_2$; $Zn(H_2O)_6(NO_3)_2$; $Zn(H_2O)_6SeO_4$;
$Zn(H_2O)_6S_2O_6$; $Zn(H_2O)_6SiFl_6$; —
$Mg(H_2O)_6Cl_2$; $Mg(H_2O)_6Br_2$; $Mg(H_2O)_6(BrO_3)_2$;
$Mg(H_2O)_6SO_3$; $Mg(H_2O)_6S_2O_6$; $Mg(H_2O)_6S_2O_3$;
$Mg(H_2O)_6(NO_3)_2$; $Mg(H_2O)_6(H_2PO_2)_2$; $Mg(H_2O)_6(PO_4NH_4)$;
$Mg(H_2O)_6(ClO_3)_2$; $Mg(H_2O)_6SeO_4$; $Mg(H_2O)_6(AsO_4NH_4)$;
$Ca(H_2O)_6Cl_2$; $Ca(H_2O)_6(JO_3)_2$; $Ca(H_2O)_6S_2O_3$;
$Sr(H_2O)_6Cl_2$; $Sr(H_2O)_6Br_2$; $Sr(H_2O)_6J_2$;
$Sr(H_2O)_6(JO_4)_2$; $Sr(H_2O)_6S_4O_6$; $Sr(H_2O)_6(JO_3)_2$.

2. Von Salzen dreiwertiger Metalle seien folgende angeführt:

$Fe(H_2O)_6Cl_3$; $Al(H_2O)_6Cl_3$; $Al(H_2O)_6Br_3$; $Al(H_2O)_6J_3$; $Cr(H_2O)_6Cl_3$.

Die bei so vielen Metallsalzen wiederkehrende Zahl von echs Molekülen Krystallwasser, bei den entsprechenden Ammoniak-erbindungen von sechs Molekülen Ammoniak, welche ganz unab-ängig erscheint von der Natur der mit dem Metalle verbundenen äure, kann nicht auf einem Zufall beruhen, sondern sie mufs einen eferen Grund besitzen. Da diese Metalle in Doppelsalzen auch sehr äufig sechs bestimmte Radikale direkt gebunden enthalten, worauf lgendes Beispiel noch einmal hinweisen soll:

$Fe(OH_2)_6Cl_3$; $Fe(Cy)_6K_3$; $Fe(Fl_6)K_3$; $Fe(Cl_6)K_3$;

hliefsen wir, dafs die Eigenschaft der Metallsalze, sechs assermoleküle respektive sechs Ammoniakmoleküle zu inden, **dieselbe dem Metallatom innewohnende Ursache hat.**

Die Zahl 6 erscheint dann in diesen Metallsalzen als höchste nzahl Wasser- und Ammoniakmoleküle, welche das im Salze orhandene Metallatom zu binden vermag, und es ist deshalb wichtig, Fälle, in denen auf ein Metallatom mehr als sechs Moleküle Wasser kommen, näher zu beleuchten. Einen der bekanntesten bilden die Sulfate der zweiwertigen Metalle, die sogenannten Vitriole, welche mit sieben Molekülen Wasser krystallisieren. Da nicht einzusehen ist, warum speziell in den Sulfaten und nur in diesen das Metallatom sieben Moleküle Wasser binden sollte, während

* [illegible]

es sonst stets nur sechs bindet, so können wir schon à priori schliefsen, dafs die Bindung des siebenten Wassermoleküls durch den Schwefelsäurerest bedingt werde. Unwahrscheinliches enthält diese Ansicht nicht, weil die Schwefelsäure bekanntlich verschiedene Hydrate,[1] wie:

$$H_2SO_4 + 4aq; \quad H_2SO_4 + 2aq; \quad H_2SO_4 + 1aq$$

bildet.

Diese Auffassung läfst sich auch sehr gut stützen. Es erscheint nicht unmöglich, dafs man unter Umständen dem Schwefelsäurerest durch Einführung solcher Metalle, deren Sulfate im allgemeinen wasserfrei krystallisieren, die Bindungsfähigkeit für das siebente Wassermolekül nehmen könne.[2] Solche Metalle sind bekanntlich Kalium und Ammonium.

Führen wir diese in den Schwefelsäurerest der Vitriole ein, so erhalten wir die bekannte Reihe der Doppelsalze $M\begin{cases}SO_4K\\SO_4K\end{cases}$, und entsprechend der erwarteten Änderung des Krystallwassergehaltes enthalten diese sämtlichen Doppelsalze nur sechs Moleküle Krystallwasser. Zum Vergleich seien die Formeln einiger Sulfate und Doppelsulfate hier angeführt:

$Ni(H_2O)_6SO_4.H_2O$ $Co(H_2O)_6SO_4H_2O$ $Mg(H_2O)_6SO_4H_2O$ $Fe(H_2O)_6SO_4H_2O$

$Ni(H_2O)_6\begin{cases}SO_4K\\SO_4K\end{cases}$ $Co(H_2O)_6\begin{cases}SO_4K\\SO_4K\end{cases}$ $Mg(H_2O)_6\begin{cases}SO_4K\\SO_4K\end{cases}$ $Fe(H_2O)_6\begin{cases}SO_4K\\SO_4K\end{cases}$.

Aber auch andere Beziehungen lassen auf die verschiedene Bindung des siebenten Wassers schliefsen. So hat z. B. MÜLLER-ERZBACH gezeigt, dafs nach den Dissoziationsspannungen in den Sulfaten von Magnesium, Nickel und Kobalt das siebente Wasser schwächer gebunden ist als die sechs anderen. Schliefslich ist noch zu bemerken, dafs wir verschiedene der Vitriole in der den anderen Salzen entsprechenden Form $M(H_2O)_6SO_4$ darzustellen vermögen.

Es liegt also hier ein Versuch vor, den Krystallwassergehalt anorganischer Salze in einzelnen Fällen auf eine Bindung des

[1] PICKERING, *Ber.* 1890, 376.

[2] Dafs dies nicht immer eintritt, wird durch die Zusammensetzung der Alaune bewiesen.

Wassers durch das Metallatom zurückzuführen, in anderen Fällen denselben auf die einzelnen Bestandteile der Salze zu verteilen.[1]

Aus der Betrachtung des höchsten Wassergehaltes vieler Metallsalze schliefsen wir zunächst, dafs den in denselben vorhandenen Metallatomen die Eigenschaft zukommt, sechs Moleküle Wasser zu binden, und zweitens, dafs in Metallsalzen, welche mehr als sechs Moleküle Krystallwasser enthalten, wie die Vitriole, auch die Säurereste befähigt sind Wasser zu binden, in diesen Salzen somit eine bestimmte Verteilung des Wassers auf die Komponenten der Salze anzunehmen ist.

Eine Grenze der Substitutionsfähigkeit des Ammoniaks durch Wasser besteht nicht, in den Metallammoniaksalzen können sämtliche Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt werden.

Wie stellt sich nun die Theorie von Blomstrand-Jörgensen zu der letzten Folgerung?

Aus den früher betrachteten Beziehungen und Übergängen, welche zwischen Luteosalzen $M(NH_3)_6X_3$, Purpureosalzen $M(NH_3)_5X_3$ und Praseosalzen $M(NH_3)_4X_3$ bestehen, kann nach der Theorie von Blomstrand-Jörgensen den Luteosalzen nur folgende Formel zukommen:

$$M\begin{cases} NH_3 - X \\ NH_3 - X \\ NH_3 - NH_3 - NH_3 - NH_3 - X. \end{cases}$$

Aus den hier entwickelten Beziehungen zwischen Metallammoniaksalzen und den Hydraten der Metallsalze folgt dann, dafs auch den analog zusammengesetzten Hydraten dieselbe Strukturformel zukommen mufs, z. B. dem Eisenchlorid und dem Chromchlorid die Formeln:

$$Fe\begin{cases} H_2O - Cl \\ H_2O - Cl \\ H_2O - H_2O - H_2O - H_2O - Cl \end{cases} \qquad Cr\begin{cases} H_2O - Cl \\ H_2O - Cl \\ H_2O - H_2O - H_2O - H_2O - Cl. \end{cases}$$

Ist schon die Annahme einer aus vier Gliedern bestehenden Ammoniakkette in den Luteosalzen eine Hypothese, die nur wenig in Übereinstimmung steht mit der grofsen Beständigkeit dieser Verbindungen, so ist die daraus sich ableitende Folgerung über die Konstitution der Hydrate so unwahrscheinlich, dafs man mit Recht an der Richtigkeit jener Auffassung zweifeln kann.

---

[1] Dafs auch andere Säurereste wie Chlor, Brom u. s. w. unter Umständen eine Bindung von Krystallwasser bedingen werden, läfst sich aus der Existenz von Chlorhydrat, Bromhydrat u. s. w. schliefsen.

Die nahen Beziehungen zwischen ammoniakhaltigen und wasserhaltigen Metallsalzen sind in die Augen springend, und da die für die ersteren aufgestellte Theorie den letzteren nicht gerecht wird, so erscheint sie als der Wirklichkeit nicht entsprechend, ein Schlufs, zu dem wir schon bei Betrachtung der Entstehung der ammoniakärmeren Verbindungen aus den ammoniakreichsten gelangt waren.

b) Über die Beziehungen der Funktionen des Wassers und des Ammoniaks in diesen Verbindungen.

Wie durch die schönen Arbeiten von Jörgensen unzweifelhaft nachgewiesen wurde, kommt dem Wasser in den Roseoverbindungen $\left(M^{(NH_3)_5}_{H_2O}\right)X_3$ die Eigenschaft zu, einem Säurerest den Jonen-Charakter zu verleihen, während der in dieser Hinsicht gleiche Charakter der beiden anderen Säurereste durch die Ammoniakmoleküle bedingt wird.

Dafs dem Wassermolekül in den Roseoverbindungen obige Eigenschaft zukommt, geht eben daraus hervor, dafs beim Austritt desselben die Roseoverbindungen in Purpureoverbindungen übergehen, in denen nur noch zwei Säurereste als Jonen wirken können.

In dieser Hinsicht verhält sich das Wasser also vollständig wie das Ammoniak. Diese Analogie geht auch aus dem Verhalten der Tetraminroseoverbindungen[1] $\left(Co^{(NH_3)_4}_{(H_2O)_2}\right)X_3$ zur Evidenz hervor. In denselben verhalten sich alle drei Säurereste als Jonen; tritt jedoch ein Wassermolekül aus, so entstehen Tetraminpurpureosalze $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)\\X\end{matrix}\right)X_2$, in denen sich nur noch zwei Säurereste als Jonen verhalten, und tritt aus diesen das Wassermolekül aus, so entstehen Praseosalze $\left(Co^{(NH_3)_4}_{X_2}\right)X$ in denen nur noch ein Säurerest die Eigenschaft, als Jon zu wirken, besitzt.

Die Übereinstimmung in der Wirkung der Ammoniak- und Wassermoleküle geht aber noch viel weiter, als gewöhnlich angenommen wird. Im violetten Chromchlorid $Cr(H_2O)_6Cl_3$ verhalten sich sämtliche Chloratome als Jonen; tritt aus diesem Salz ein Molekül Wasser aus, so entsteht eine Verbindung $Cr(H_2O)_5Cl_3$. Läfst sich die Analogie zwischen der Wirkung von Ammoniak und Wasser ganz durchführen, so ist zu erwarten, dafs sich eine solche Verbindung genau wie die entsprechende Ammoniakverbindung $Cr(NH_3)_5Cl_3$ als

[1] Jörgensen: *Diese Zeitschr.* 2, 279.

Purpureoverbindung $\left(Cr^{(NH_3)_5}_{Cl}\right)Cl_2$ verhalten wird, d. h. nach der Formel $\left(Cr^{(H_2O)_5}_{Cl}\right)Cl_2$ nur noch zwei Chloratome enthalten wird, welche als Jonen wirken können.

Wasserhaltiges grünes Chromchlorid wird gewöhnlich $CrCl_3 . 4\frac{1}{2}H_2O$ geschrieben. Dies wird wohl auf einem kleinen Irrtum beruhen; schreiben wir $Cr(H_2O)_5Cl_3$, so haben wir die Verbindung obiger Formel. Und in Übereinstimmung mit dieser Formel verhalten sich in dem grünen Chromchlorid nur zwei Chloratome als Jonen. Wie schon PÉLIGOT entdeckt und JÖRGENSEN bestätigt hat, werden aus der kalt bereiteten wässerigen Lösung des grünen Chromchlorids nur $^2/_3$ des Chlors durch Silbernitrat ausgefällt, also vollständige Analogie zwischen den beiden Verbindungen

$$\left(Cr^{(NH_3)_5}_{Cl}\right)Cl_2 \quad \text{und} \quad \left(Cr^{(H_2O)_5}_{Cl}\right)Cl_2.$$

Dafs somit auch die ammoniakfreien wasserhaltigen Metallsalze den ammoniakhaltigen vollständig entsprechen, ist durch dieses charakteristische Beispiel noch einmal sicher bewiesen.

In einer anderen Hinsicht weicht jedoch die Wirkung des Wassers von derjenigen des Ammoniaks ab. Während in den Luteosalzen $M(NH_3)_6X_3$ alle drei Säurereste als salzbildende Gruppen starker Basen erscheinen, d. h. durch Ammoniak- und Natronlauge nicht herausgenommen werden, werden in den Roseosalzen $\left(M^{(NH_3)_5}_{H_2O}\right)X_3$ ein Säurerest, in den Tetraminroseosalzen $\left(M^{(NH_3)_4}_{(H_2O)_2}\right)X_3$ zwei Säurereste durch diese Reagenzien herausgenommen, d. h. das Verhalten dieser Säurereste nähert sich in charakteristischer Weise dem Verhalten der Säurereste in den durch Substitution sämtlicher Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle aus den Luteosalzen entstehenden Hydraten der Metallsalze. Auch in dieser Hinsicht zeigt sich also eine innige Beziehung zwischen Metallammoniaksalzen und den Hydraten der Metallsalze, es ergiebt sich ein kontinuierlicher Übergang von der einen Klasse von Verbindungen zu der anderen.

IV. Über Beziehungen zwischen den Hydraten der Metallsalze und bestimmten Doppelsalzen.

Entsprechend der analogen Funktion der Ammoniakmoleküle in den Metallammoniaksalzen und der Wassermoleküle in den Hydraten der Metallsalze ist zu erwarten, dafs sich zwischen den letzteren und den früher betrachteten Doppelsalzen analoge Übergangsreihen

finden werden, wie wir sie zwischen Metallammoniaksalzen und Doppelsalzen nachgewiesen haben.

Die Hydrate der Metallsalze, welche den Complex $(M(H_2O)_6)$ enthalten, sind schon früher als wasserreichste Verbinduugen charakterisiert worden.

Betrachten wir zunächst die Verbindungsreihe, welche sich von den Hydraten dreiwertiger Metalle ableitet:

a. Beziehungen zwischen den Hydraten der Metallsalze und den Doppelsalzen dreiwertiger Metalle.

Dafs Verbindungen bestehen, welche den Komplex $\left(M{(H_2O)_5 \atop X}\right)$ enthalten, haben wir beim Chromchlorid gesehen; dafs auch Verbindungen $\left(M{(H_2O)_4 \atop X_2}\right)$ aufzufinden sein werden, ist wahrscheinlich. Auf die Existenz von Verbindungen $\left(M{(H_2O)_3 \atop X_3}\right)$ weist die neuerdings von Recoura gemachte Beobachtung hin, dafs ein Chromsulfat besteht, in dessen frisch bereiteter Lösung durch Chlorbaryum überhaupt keine Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, eine Abscheidung von Baryumsulfat vielmehr erst nach einiger Zeit eintritt. Dafs auch die Salze der sogenannten Chromoxalsäure diesem Typus angehören, ist gar nicht zu bezweifeln. Das Kalium und Ammoniumsalz entsprechen der Formel $Cr{(H_2O)_3 \atop (CO_2-CO_2-K)_3}$, und wie Ostwald nachgewiesen hat, spalten sich diese Verbindungen in wässeriger Lösung in die Jonen $Cr(CO_2-CO_2)_3$ und K. Da wir nun wissen, dafs das Wasser in allen diesen Verbindungen nicht nur eine nebensächliche Rolle spielt, sondern wirklich zur Konstitution der Verbindungen gehört, so ist der richtige Ausdruck des experimentellen Ergebnisses, dafs die Verbindungen gespalten sind in die Jonen $\left(Cr{(H_2O)_3 \atop (CO_2-CO_2)_3}\right)$ und 3K.

Die direkt an Chrom gebundene CO_2-Gruppe der drei Oxalsäurereste wirkt eben nicht als Jon, genau wie das Chlor in der Verbindung $Ir{(NH_3)_3 \atop Cl_3}$.

Auch die entsprechenden Doppeloxalate des Eisens und wahrscheinlich auch die des Kobalts werden auf dieselbe Grundform $M{(H_2O)_3 \atop X_3}$ zurückzuführen sein.

Von Verbindungen der Formel $\left(M{(H_2O)_2 \atop X_4}\right)R$ mögen folgende angeführt werden:

$(Fe^{Cl_4}_{(H_2O)_2})H$[1] $(Au^{Cl_4}_{(H_2O)_2})K$; $(Au^{Cl_4}_{(H_2O)_2})NH_4$; $(Au^{Br_4}_{(H_2O)_2})K$.

Zahlreich sind die Doppelsalze, welche der Formel $(M^{H_2O}_{X_5})R_2$ entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$(Mn^{Fl_5}_{H_2O})K_2$; $(Cr^{Fl_5}_{H_2O})K_2$; $(Mn^{Fl_5}_{H_2O})Zn6aq$; $(Mn^{Fl_5}_{H_2O})Co6aq$
$(Mn^{Fl_5}_{H_2O})Ni6aq$; $(Cr^{Cl_5}_{H_2O})K_2$; $(Cr^{Cl_5}_{H_2O})(NH_4)_2$; $(Cr^{Cl_5}_{H_2O})Rb_2$
$(Fe^{Cl_5}_{H_2O})K_2$; $(Fe^{Cl_5}_{H_2O})(NH_4)_2$; $(Fe^{Cl_5}_{H_2O})K_2$; $(Al^{Cl_5}_{H_2O})K_2$
$(Rh^{Cl_5}_{H_2O})(NH_4)_2$; $(Cr^{Fl_5}_{H_2O})K_2$.

Wie sich von den Hydraten der dreiwertigen Metallsalze obige Doppelsalze ableiten, genau so leiten sich von den Hydraten der Salze zweiwertige Metallsalze analoge Reihen wasserhaltiger Doppelsalze ab.

b. Beziehungen zwischen den Hydraten der Salze und den Doppelsalzen zweiwertiger Metalle.

Obgleich die Reihen noch nicht vollständig sind, ist doch die Zahl der Übergangsglieder schon sehr grofs.

Von den Gliedern $(M^{(H_2O)_5}_{X})X$ und $(M^{(H_2O)_4}_{X_2})$ sehen wir zunächst ab, da die bekannten Verbindungen, welche diesen Formeln entsprechen, in Bezug auf die hier wichtigen Reaktionen noch gar nicht untersucht sind.

Von Verbindungen der Formel $(M^{(H_2O)_3}_{X_3})R$ seien folgende angeführt:

$(Mn^{Cl_3}_{(H_2O)_3})Li$; $(Co^{Cl_3}_{(H_2O)_3})Li$; $(Fe^{Cl_3}_{(H_2O)_3})Li$; $(Ni^{Cl_3}_{(H_2O)_3})Li$;
$(Sn^{Cl_3}_{(H_2O)_3})H$; $(Cu^{Cl_3}_{(H_2O)_3})H$.

Der Formel $(M^{(H_2O)_2}_{X_4})R_2$ entsprechend, seien folgende Doppelsalze erwähnt:

$(Fe^{Cl_4}_{(H_2O)_2})K_2$; $(Fe^{Cl_4}_{(H_2O)_2})(NH_4)_2$; $(Co^{Fl_4}_{(H_2O)_2})(NH_4)_2$; $(Mn^{Cl_4}_{(H_2O)_2})(NH_4)_2$; $(Mn^{Cl_4}_{(H_2O)_2})Rb_2$;
$(Mn^{Cl_4}_{(H_2O)_2})Cs_2$; $(Sn^{Cl_4}_{(H_2O)_2})K_2$; $(Sn^{Br_4}_{(H_2O)_2})K_2$; $(Sn^{Cl_4}_{(H_2O)_2})(NH_4)_2$; $(Sn^{Br_4}_{(H_2O)_2})(NH_4)_2$

Verbindungen der Formel $(M^{H_2O}_{X_5})R_3$ konnte ich in der Litteratur bis jetzt nicht finden.

[1] *Compt. rend.* **104**, 1708.

Genau wie bei den Metallammoniaksalzen finden wir also auch bei den Hydraten der Metallsalze Übergangsreihen zu den Doppelsalzen. Als Schlufs aller dieser Betrachtungen stelle ich den Satz auf: In den Metallammoniaksalzen, sowohl als auch in den Hydraten (soweit normale Verbindungen vorliegen), sowie in den betrachteten Doppelsalzen haben wir Komplexe (MA_6) anzunehmen, in denen sämtliche Ammoniakmoleküle, sämtliche Wassermoleküle und sämtliche Säurereste direkt mit dem Metallatom verbunden sind, weil sich sonst die gegenseitigen Beziehungen dieser Verbindungen nicht erklären lassen.

V. Über den Zustand der Metallsalze in wässeriger Lösung.

Die zahlreichen Thatsachen, welche uns zu obigem Schlufs geführt haben, im Verein mit der bei den Roseosalzen klar zu Tage tretenden Funktion des Wassers, durch Eintritt in das Molekül die Eigenschaft des Säurerestes, als Jon zu wirken, zu bedingen, führt uns dazu, in den wasserhaltigen Metallsalzen nicht Verbindungen von Metallsalzen mit Wasser, sondern Verbindungen der Säurereste mit Radikalen, welche aus einem Metallatom und sechs Wassermolekülen bestehen, anzunehmen.

Wir haben, wie es schon früher formuliert wurde, die wasserhaltigen Salze nicht als $MX+aq$ zu schreiben, sondern $(Maq)X$; also wasserhaltiges Chlorcalcium nicht $CaCl_2+6aq$, sondern $Ca(H_2O)_6Cl_2$.

Negative Radikale, welche sich in direkter Bindung mit dem Metallatom befinden, sind keine Jonen; damit ein negativer Rest als Jon wirken könne, ist als erste Bedingung die Bildung des Hydrates, also Bildung der Salze wasserhaltiger Metallradikale erforderlich.

Diese Folgerung ist wichtig, denn sie bildet die Brücke zwischen zwei anscheinend nicht zu vereinigenden Theorien über den Zustand der Salze in Lösung: der Hydrattheorie einerseits, und der Theorie von der elektrolytischen Dissoziation der Salze in wässeriger Lösung auf der anderen Seite.

Nach der Anschauung, wie sie sich aus unseren Betrachtungen ergiebt, ist die Existenz von Hydraten in wässeriger Lösung nicht nur im Sinne der Hydrattheorie anzunehmen, sondern diese Hydrate bilden auch die erste unumgängliche Bedingung zur elektrolytischen Dissoziation. Wir haben in wässeriger Lösung als Jonen nicht Metallatome, sondern Metallatome umgeben mit sechs an sie geketteten

Wassermolekülen, mit denen sie geradezu zusammengesetzte Radikale bilden. Damit wird nun auch klar, warum das elektrolytische Leitvermögen, die Dissoziation der Salze in so grofser Abhängigkeit steht vom Lösungsmittel. Nur solche Lösungsmittel sind befähigt, elektrolytische Dissoziation zu bedingen, welche mit den Metallsalzen zu analogen Radikalen zusammentreten können, so in beschränktem Mafse Alkohole, wie aus der Existenz von Verbindungen wie $Ca(C_2H_5.OH)_6Cl_2$; $Ca(C_2H_5.OH)_6(NO_3)_2$ hervorgeht.

Die nächste wichtige Frage, die sich aufwirft, ist die nach der Natur der Hydratbildung. Dieselbe wird in präciser Form durch unsere Entwicklungen beantwortet. In jedem wasserfreien Salze haben wir direkte Bindung zwischen Metall und Säurerest anzunehmen. Das Wasser besitzt nun die Eigenschaft, je nach dem Metall mit gröfserer oder geringerer Leichtigkeit sich zwischen Metallatom und Säurerest einzuschieben und so aus der direkten Bindung eine durch das Wassermolekül vermittelte indirekte Bindung zu schaffen.

Die dadurch entstehenden Radikale, bestehend aus Metall und Wasser, können aber die verschiedensten Grade der Beständigkeit zeigen. Sie können in ihrer höchsten Form $M(H_2O)_6$ beständig sein, wie wir es durch zahlreiche Beispiele früher gesehen haben, sie können aber auch, wie wir noch sehen werden, in festem Zustande mit weniger Wasser auftreten. In wässeriger Lösung, wenigstens in verdünnter, werden sie wohl alle der Form $M(H_2O)_6$ entsprechen, und dies wird bedingt werden durch die Massenwirkung des Wassers.

Diese Hydrate können aber auch in manchen Fällen nur in Gegenwart von viel Wasser als solche bestehen, was z. B. in den Kaliumsalzen der Fall zu sein scheint. Dieselben krystallisieren meistens wasserfrei, leiten aber dennoch in wässeriger Lösung ausgezeichnet. Bei ihnen sind die Hydratformen nur in Gegenwart eines Überschusses von Wasser beständig. Das Gleiche gilt für die Baryumsalze.

Je nach der Natur der Bindung wird jedoch das Wasser unter Umständen nicht die Kraft besitzen, sich zwischen Metall und Säure einzuschieben. Wie wir gesehen haben, tritt dies schon in manchen Fällen beim Kobalt und Chrom auf, beim Quecksilber und Cadmium scheint dies die Regel zu sein. Die Salze dieser Metalle zeigen die Eigentümlichkeit, meistens wasserfrei oder mit 1 resp. 2 Mol. Wasser zu krystallisieren, und auch in wässeriger Lösung scheinen sich keine höheren Hydratformen bilden zu können. Das Wasser

besitzt die Eigenschaft nicht, oder wenigstens nur in beschränktem Maſse, die direkte Bindung in jenen Salzen in eine indirekte, unter Vermittelung von Wassermolekülen hervorgebrachte, umzuwandeln, wodurch das abweichende Verhalten dieser Salze in Bezug auf Leitfähigkeit eine genügende Erklärung findet. Auch im chemischen Verhalten dieser Salze tritt die feste Bindung der Säurereste hervor, so in der Bildung von Oxychloriden, Chlorosulfiden u. s. w. unter Umständen, unter denen aus anderen Metallsalzen die Oxyde oder Sulfide entstehen.

Das Verhalten der direkt mit den Metallen verbundenen negativen Reste erinnert so sehr an die analoge Bindung derselben mit Kohlenstoff, der durch seinen elektrochemischen Charakter gewissermaſsen eine Mittelstellung zwischen positiven und negativen Elementen einnimmt, daſs man zu der Ansicht geführt wird, die direkte Bindung zwischen Metall und Säurerest werde um so stabiler sein, je mehr das Metall in Bezug auf elektrochemischen Charakter dem Kohlenstoff ähnlich ist.

Um so leichter wird sich das Wasser in die Bindung einschieben, je weiter das Element in seinen elektrochemischen Eigenschaften von dem Kohlenstoff abweicht.

Dies zeigt sich z. B. bei den sauren Chloriden durch ihre leichte Zersetzung durch Wasser[1]; in den positivsten Chloriden äuſsert sich dies durch ihre groſse Leitungsfähigkeit in wässeriger Lösung in Fällen, in denen die Hydratformen in festem Zustand nicht beständig sind.

Zum Schlusse dieser Betrachtung wiederholen wir:

Die erste Bedingung zur elektrolytischen Dissoziation eines Salzes ist die Fähigkeit seines Metallatoms, sich mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen zu einem Radikal zu verbinden, in dem wir uns die Wassermoleküle so angeordnet zu denken haben, daſs eine

[1] Auch bei diesen Reaktionen ist als primäre Reaktion die Einschiebung von Wasser anzunehmen, aus diesen Verbindungen entstehen jedoch durch Salzsäureabspaltung die entsprechenden Hydroxyde.

$$PCl_3 + 3H_2O = P(H_2O)_3Cl_3$$
$$P(H_2O)_3Cl_3 = 3HCl + P(OH)_3$$

Diese Reaktionen sind ja genau zu vergleichen mit:

$$CH_3.Cl + NH_3 = CH_3.NH_3.Cl$$
$$CH_3.NH_3.Cl = HCl + CH_3.NH_2.$$

direkte Bindung zwischen dem Metallatom und dem Säurerest nicht mehr eintreten kann.

Auch auf andere Beobachtungen wirft die hier entwickelte Auffassung ein neues Licht. Es ist schon lange bekannt, dafs in den grünen Modifikationen der Chromsalze Chlor und Schwefelsäure durch Silbernitrat resp. Chlorbaryum in der Kälte nur teilweise gefällt werden. In diesen Körpern sind demnach das Halogen und die Säure nur zum Teil als Jonen vorhanden. Aus den violetten Chromsalzen dagegen sind das Chlor und die Schwefelsäure auch in der Kälte vollständig fällbar. Die bisher dunkel gebliebene Ursache des verschiedenen Verhaltens dieser Körper erklärt sich nun auf das Einfachste. In den grünen Salzen ist ein Teil der Säurereste in direkter Bindung mit Chrom vorhanden, während in den violetten eine solche direkte Bindung nicht vorliegt, vielmehr Salze des wasserhaltigen Radikals $Cr(H_2O)_6$ vorhanden sind.

Dadurch erklärt sich auch die in wässeriger Lösung erfolgende Rückverwandlung der grünen Salze in die violetten.

Wenn wir durch Dialyse von Aluminiumsalzen und anderen Metallsalzen lösliche Hydrate der Metalle erhalten, so beruht dies darauf, dafs bei dem ohne jede Temperaturerhöhung stattfindenden Prozesse die negativen Radikale einfach durch Hydroxyl ersetzt werden. Es entstehen also Verbindungen von der Formel $M(H_2O)_6(OH)_3$ welche in diesem Zustande die Eigenschaft der wirklichen Metallhydrate, sich zu polymerisieren, nicht teilen und in Wasser lösliche Verbindungen darstellen.

Wenn wir finden, dafs gewisse Eisenoxydhydratmodifikationen durch Säuren nicht angegriffen werden, so beruht dies darauf, dafs direkt mit Metall verbundene Hydroxylgruppen, abweichend von an Metallhydraten gebundenen, sich nur schwer durch Säurereste ersetzen lassen.

Gar manches erscheint also mit einem Male klar, was vorher jeder Erklärung auszuweichen schien.

VI. Vorstellung über die Konstitution und Konfiguration der Radikale MR_6.

Haben wir in den Hydraten, den Metallammoniaksalzen u. s. w. Radikale anzunehmen, welche in der Weise entstanden sind, dafs sechs Wassermoleküle, sechs Ammoniakmoleküle, sechs einwertige Gruppen sich um das Metallatom gruppiert haben, so ist die Frage

erlaubt, unter welcher räumlichen Gestaltung wir uns den ganzen Molekülkomplex vorstellen können.

Denken wir uns das Metallatom als Zentrum des ganzen Systems, so können wir sechs mit demselben verbundene Moleküle am einfachsten in die Ecken eines Oktaeders verlegen.

Es frägt sich aber, zu welchen Folgerungen diese Annahme führt, und ob diese Folgerungen in den Thatsachen eine Stütze finden.

Denken wir uns zunächst ein Molekül $\left(M^{(NH_3)_5}_{X}\right)$ also in fünf Ecken des Oktaeders Ammoniakmoleküle, im sechsten einen Säurerest.

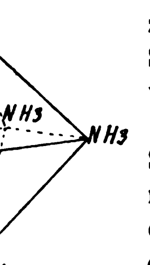


Fig. 1.

Substituieren wir in demselben ein zweites Ammoniakmolekül durch einen Säurerest, so können wir dies auf zwei verschiedene Arten thun.

Entweder können wir das zum Säureradikal axial gelegene Ammoniakmolekül substituieren, oder wir können eines der vier mit ihm an gleichen Kanten des Oktaeders befindlichen Ammoniakmoleküle substituieren, wie folgende Figuren zeigen werden.

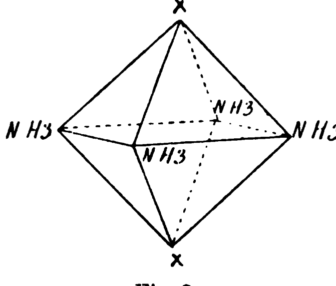


Fig. 2.

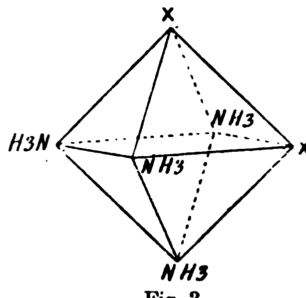


Fig. 3.

Wir müssen also zu zwei isomeren Molekülkomplexen $\left(M^{A}_{X}\right.$ — gelangen.

Der Molekülkomplex $\left(M^{A_4}_{X_2}\right)$ findet sich aber in den schon früh— erwähnten Praseosalzen, von der allgemeinen Formel $\left(Co^{X_2}_{(NH_3)_4}\right)X$.

Die Praseosalze müssen also in zwei isomeren Modifikationen auftreten.

Dieser Schlufs findet in den Thatsachen Bestätigung. Wie wir durch die schönen Arbeiten von Jörgensen wissen, bestehen zwei

isomere Reihen $(Co^{A_4}_{X_2})X$, wobei jedes A_2 durch ein Äthylendiaminmolekül repräsentiert wird. Diese isomeren Reihen verhalten sich chemisch vollständig gleich, von den drei Säureresten verhält sich nur einer als Jon. Durch ihre Farbe unterscheiden sich die beiden Reihen jedoch in sehr charakteristischer Weise. Die einen sind grün, die sogenannten Praseosalze, die anderen sind violett und werden Violeosalze genannt.

Diese interessante Isomerie ist eine erste Bestätigung der aus der Oktaederformel sich ergebenden Schlufsfolgerungen.

Jörgensen hat bekanntlich versucht, die Isomerie der Verbindungen $(Co^{X_2}_{A_4})X$, welchen nach ihm die Formel

$$Co\begin{matrix}\diagup X \\ - X \\ \diagdown NH_3 - NH_3 - NH_3 - NH_3 - X\end{matrix}$$

zukommt, durch Verschiedenheit der Valenzen der Kobalts zu erklären.

Es würde hier zu weit führen, die Entwickelungen von Jörgensen eingehend besprechen zu wollen; es sei nur darauf hingewiesen, dafs Verschiedenheit von Valenzen ein etwas dunkler Begriff ist, weil die Valenz selbst keinen klaren Begriff darstellt.

Die auf unserer Oktaederformel basierende Isomerie der Komplexe $(M^{A_4}_{X_2})$ findet in dem Verhalten gewisser Platinverbindungen eine weitere Bestätigung.

Wie früher bewiesen wurde, kommt den beiden isomeren Reihen, den Platinamminsalzen und den Platinsemidiamminsalzen, dieselbe Formel $(Pt^{X_2}_{(NH_3)_2})$ zu, da sich weder im Platinamminchlorid noch im Platinsemidiamminchlorid ein Chloratom als Jon verhält.

Dafs die Verbindungen obiger Formel ein Molekül darstellen, welches entsprechend unserer Ableitung in zwei isomeren Formen auftreten mufs, ist sofort ersichtlich, und dies ist denn auch der Fall. Wir können hier sogar mit grofser Wahrscheinlichkeit die räumlichen Konfigurationen bestimmen, doch kann dies erst nach Betrachtung anderer Verbindungen geschehen, und seien deshalb nur vorgreifend den beiden isomeren Reihen ihre Raumformeln zuerteilt.

Den Platinamminverbindungen kommt mit grofser Wahrscheinlichkeit die Formel mit Diagonalstellung der Ammoniakgruppen zu, während die Platinsemidiamminverbindungen die Ammoniakgruppen in Kantenstellung zu einander enthalten.

formel sich ergebenden Schlüssen, bleiben die Roseosalze der gelben Reihe beim Erhitzen unverändert, sie gehen nicht in Purpureosalze über. Ja schon in der Farbe finden wir einen den Formeln entsprechenden Unterschied. Während die Verbindungen der gelben Reihe durch ihre gelbe Farbe den Luteosalzen zum Verwechseln ähnlich sehen, erinnern diejenigen der roten Reihe durch ihre Farbe sofort an die wasserhaltigen Kobaltsalze.

Die Lagerung der Säurereste in zwei verschiedenen Hauptebenen wird wahrscheinlich bedingt durch die Existenz der zwei verschiedenen Oktaederaxen: NH_3—Co—NH_3 und NH_3—Co—H_2O, welche beide als Hauptaxen des Systems $\left(Co{}^{(NH_3)_5}_{H_2O}\right)$ wirken können. Da wir somit zwei verschiedene Zustände des positiven Radikals $\left(Co{}^{(NH_3)_5}_{H_2O}\right)$ besitzen, so ist klar, dafs die Salze dieses Radikals mit zweibasischen Säuren in drei verschiedenen Modifikationen werden auftreten können, entsprechend den Formeln

$$SO_4\begin{matrix}\diagup 1\\ \diagdown 1\end{matrix}\;;\quad SO_4\begin{matrix}\diagup 1\\ \diagdown 2\end{matrix}\;;\quad SO_4\begin{matrix}\diagup 2\\ \diagdown 2\end{matrix}$$

wenn wir mit 1 den einen Zustand des Radikals, mit 2 den anderen Zustand desselben bezeichnen. Dem entsprechend besteht das Roseokobaltsulfat und nur das Sulfat in drei isomeren Modifikationen, von denen die eine der roten Reihe, die andere der gelben Reihe entspricht, während die dritte in ihrem Verhalten die Mittelstellung zwischen den beiden anderen einnimmt und man aus den letzteren die entsprechenden Salze einbasischer Säuren nicht darstellen kann.

Diese experimentellen Thatsachen sind somit mit der Oktaederformel in Übereinstimmung und bilden für dieselbe eine gute Stütze.

B. Die Metallammoniaksalze der zweiten Klasse.

Wir haben im ersten Abschnitt die Verbindungen betrachtet, welche dadurch charakterisiert sind, dafs sie sämtlich einen Komplex (MA_6) enthalten. Neben diesen Verbindungen weist die anorganische Chemie eine grofse Anzahl analoger Salze auf, welche entweder Atomgruppen der Formel (MA_5) oder solche der Formel (MA_4) enthalten. Sämtliche Salze, welche auf diese beiden letzten Formeln zurückzuführen sind, zeigen die Eigentümlichkeit, als sekundäre Erscheinungsformen der eingehend erörterten Verbindungen mit dem Radikal (MA_6) aufzutreten.

Sie erscheinen so zu sagen als Bruchstücke derselben, und ihre Bildungsweisen bestätigen in vielen Fällen diese Auffassung.

Die Zahl der Verbindungen mit dem Komplex (MA_5) ist zu klein, um hier schon jetzt eingehend erörtert zu werden.

Um so gröfser ist dagegen die Zahl der Verbindungen, welche das Radikal (MA_4) enthalten. Die zahlreichsten und wichtigsten derselben leiten sich von zweiwertigen Metallen ab und werden wir uns deshalb auf die Betrachtung derjenigen Verbindungen beschränken, welche der Formel $(MA_4)X_2$ entsprechen, oder sich von dieser Formel ableiten lassen.

Die Verbindungen der Formel $(MA_4)X_2$ erscheinen als unvollständige Moleküle $(MA_6)X_2$. Sie verhalten sich so, als ob das im Oktaederzentrum befindliche zweiwertige Metallatom nicht mehr alle sechs Gruppen A zu binden vermöge und sich deshalb zwei derselben unter Zurücklassung des Bruchstückes (MA_4) loslösen.

Von Wichtigkeit für die noch zu betrachtende Art und Weise, wie diese Loslösung erfolgt, ist die Thatsache, dafs beim Übergang der Moleküle $(MA_6)X_2$ in Moleküle $(MA_4)X_2$ die Funktion der Säurereste X keine Änderung erleidet; in den zu betrachtenden Verbindungen $(MA_4)X_2$ verhalten sich beide Säurereste als Jonen.

I. Bildung ammoniakärmerer Verbindungen aus den Metallammoniaksalzen $(M(NH_3)_4)X_2$.

Die Zahl der Metallammoniaksalze, welche der Formel $M(NH_3)_4X_2$ entsprechen ist grofs; sehr gut untersucht sind diejenigen, welche sich vom zweiwertigen Platin ableiten, die sogenannten Platodiamminsalze $(Pt(NH_3)_4)X_2$ und ebenso die vom zweiwertigen Palladium, die Palladodiamminsalze $(Pd(NH_3)_4)X_2$. Auch Kupfer und Nickel bilden analoge Verbindungen, von denen folgende erwähnt seien:

$(Cu(NH_3)_4)(NO_3)_2$; $Cu(NH_3)_4(BrO_3)_2$; $(Cu(NH_3)_4)S_2O_6$;
$(Cu(NH_3)_4)J_2$; $(Cu(NH_3)_4)(TlJ_4)_2$; $(Cu(NH_3)_4)PtCl_4$; $(Cu(NH_3)_4)ZnCl_4$
$Ni(NH_3)_4(SCy)_2$; $(Ni(NH_3)_4)(JO_3)_2$; $Ni(NH_3)_4J_2$.

Genau wie wir aus den Verbindungen der Formel $M(NH_3)_6X_3$ durch successiven Verlust von Ammoniak und Funktionswechsel der negativen Radikale eine vollständige Übergangsreihe zu den Doppelsalzen ableiten konnten, genau so tritt auch hier dieser kontinuierliche Übergang ein. Wir wollen denselben an den Platinverbindungen, welche am besten untersucht sind, nachweisen.

Durch Substitution von einem Ammoniakmolekül durch einen Säurerest in der Formel $(Pt(NH_3)_4)X_2$ entstehen Verbindungen $\left(Pt{(NH_3)_3 \atop X}\right)X$. Dieser Formel entsprechen ganz sicher die wasser-

freien Platomonodiamminsalze. Denselben wird gewöhnlich die Formel $Pt<^{NH_3-NH_3-X}_{NH_3-X}$ zugeschrieben, diese Formel drückt aber ihre Konstitution sicher nicht aus, denn nach derselben sollten sie als Salze zweiwertiger Basen mit Platinchlorür die Verbindung $Pt<^{NH_3-NH_3}_{NH_3}>PtCl_4$ geben; dies thun sie aber nicht, sondern sie verhalten sich als einwertige Salze. Platomonodiamminchlorid giebt mit Platinchlorür das Salz $\left(Pt^{(NH_3)_3}_{Cl}\right)_2PtCl_4$, vollständig in Übereinstimmung mit dem nach der Formel $\left(Pt^{(NH_3)_3}_{Cl}\right)Cl$ ihm zukommenden Verhalten.

Durch Substitution eines zweiten Moleküls Ammoniak durch einen Säurerest entstehen Verbindungen $\left(Pt^{(NH_3)_2}_{X_2}\right)$ Dieser Formel entsprechen sowohl die Platosamminsalze als auch die Platosemidiamminsalze; auf ihre Isomerie werden wir später zurückkommen.

Dafs diesen Verbindungen obige Formel und nicht Formeln wie $Pt<^{NH_3-X}_{NH_3-X}$ und $Pt<^{NH_3-NH_3-X}_{X}$ zukommen, läfst sich zur Evidenz beweisen.

Was zunächst die Platosemidiamminsalze anbetrifft, die nach Cleve-Jörgensen der Formel $Pt<^{NH_3-NH_3-X}_{X}$ entsprechen, so entstehen dieselben durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür. Gleichzeitig entstehen Platomonodiamminsalze $\left(Pt^{(NH_3)_3}_{X}\right)X$ und Platodiamminsalze $(Pt(NH_3)_4)X_2$.

Während sich aber nun die beiden letzteren, entsprechend ihrem Charakter als ein- und zweiwertige Basen, mit dem überschüssigen Platinchlorür zu Salzen

$$\left(Pt^{(NH_3)_3}_{Cl}\right)_2 PtCl_4 \quad \text{und} \quad \underset{\text{Magnus' grünes Salz.}}{(Pt(NH_3)_4)\ PtCl_4}$$

vereinigen, bleibt das gleichzeitig gebildete Platosemidiamminchlorid vollständig unverändert. Dasselbe wirkt nicht als Salz einer Base, seine beiden negativen Komplexe besitzen die Eigenschaft als Jonen zu wirken nicht, das Platosemidiamminchlorid verhält sich genau wie das früher betrachtete neutrale Mittelglied $\left(Jr^{Cl_3}_{(NH_3)_3}\right)$.

Nach der dem Platosemidiamminchlorid gegebenen Formel $Pt<^{NH_3-NH_3-Cl}_{Cl}$ sollte man erwarten, dafs sich die zwei Chloratome verschieden verhalten würden, aber auch dies ist nicht der

Fall, beide verhalten sich ganz gleich, in Übereinstimmung mit der Formel $\left(Pt_{(NH_3)_2}^{Cl_2}\right)$.

Dafs die negativen Reste unmöglich an Ammoniak gebunden sein können, geht endlich mit absoluter Sicherheit aus der grofsen Beständigkeit der Platosemidiamminchlorsulfosäure hervor. Derselben wird gewöhnlich die Formel $Pt<^{NH_3-NH_3-SO_3H}_{Cl}$ zugeschrieben. In derselben verhält sich jedoch der Rest SO_3H gar nicht wie er sich verhalten würde, wenn er an Ammoniak gebunden wäre, sondern er ist genau so fest gebunden wie in den Platoschwefligsäuren, und da er in jenen sicher an Platin gebunden ist, so mufs man auch hier eine ganz gleiche Bindung desselben annehmen.

Da wir nun in der Platosemidiamminchlorsulfosäure auch das noch vorhandene Chlor durch einen ganz ähnlich fest gebundenen Schwefligsäurerest ersetzen können, so ist ein Zweifel an der direkten Bindung der beiden Chloratome im Platosemidiamminchlorid gar nicht mehr möglich.

Die Konstitution der Platosammine wird gewöhnlich durch die Formel $Pt<^{NH_3-X}_{NH_3-X}$ wiedergegeben.

Auch hier entspricht das Verhalten der Platosamminsalze nicht demjenigen, welches sich aus dieser Formel ableitet.

Platosamminchlorid giebt kein Platinchlorürdoppelsalz; betrachten wir dessen Bildungsweise, so fällt sofort die Analogie mit der Bildung von Chloropurpureochromchlorid $\left(Cr^{(NH_3)_5}_{Cl}\right)Cl_2$ aus Luteochromchlorid $(Cr(NH_3)_6)Cl_3$ auf. Platosamminchlorid $(Pt(NH_3)_2)Cl_2$ entsteht nämlich aus Platodiamminchlorid $(Pt(NH_3)_4)Cl_2$, welches sich gegen Platinchlorür als Salz einer zweisäurigen Base verhält, durch Erhitzen. Es entweichen zwei Moleküle Ammoniak und gleichzeitig ändert sich die Funktion der beiden Säurereste; Platosamminchlorid $\left(Pt_{(NH_3)_2}^{Cl_2}\right)$ bildet mit Platinchlorür kein Doppelsalz mehr.

Was endlich auch hier wieder für unsere Auffassung spricht, ist das Verhalten der aus dem Platosamminchlorid durch Ersatz von Chlor durch SO_3H sich ableitenden Verbindungen. Dieselben verhalten sich nicht wie Sulfite von Ammoniumbasen, sondern nähern sich in auffallender Weise den organischen Sulfonsäuren, was eben dadurch bedingt wird, dafs die Bindung zwischen Platin und Schwefligsäurerest eine direkte ist, und derjenigen zwischen Kohlenstoff und Schwefligsäurerest betreffs Bindefestigkeit nur wenig nachsteht.

Die Analogie zwischen den Sulfonsäuren und diesen Verbin
ist eine vollkommene:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ SO_3H \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} Cl \\ | \\ H_3N - Pt - NH_3 \\ | \\ SO_3H \end{array}$$

Benzolsulfonsäure Platosamminchlorosulfosäure.

Wenn diesen Verbindungen $Pt(NH_3)_2X_2$ die hier entwic
Formeln $\left(Pt{(NH_3)_2 \atop X_2}\right)$ zukommen, so mufs die aus ihnen beobachtet
stehung basischer Verbindungen durch Silberoxyd (speziell b
analogen Palladiumverbindungen) darauf zurückzuführen sein
gleichzeitig mit dem Ersatz des Säurerestes durch OH ein
lagerung von Wasser stattfindet, wie dies in der Purpureoreil
Chrom und Kobalt häufig beobachtet wird und auch bei a
Platinamminsalzen sehr oft eintritt; den erhaltenen Basen
dann die Formel $\left(Pt{(NH_3)_2 \atop (H_2O)_2}\right)(OH)_2$ zu.

Von Wichtigkeit für unsere Entwickelung erscheint nun in
experimentell gründlich durchforschten Verbindungsreihe die r
Folgerung, dafs ein Radikal $\left(Pt{NH_3 \atop X_3}\right)$ entstanden durch Ersatz
weiteren Moleküls Ammoniak durch einen Säurerest, sich a
wertiges negatives Radikal verhalten mufs. Auch hierin st
die Thatsachen mit der theoretischen Folgerung überein.

Die Kenntnis der dieser Formel entsprechenden Verbin
verdanken wir einer erst kürzlich vollständig veröffentlichten
von Cossa.[1]

Derselbe betrachtet seine Körper allerdings nur als Doppe
da er den hier entwickelten genetischen Zusammenhang nicht l
konnte.

Zunächst beschreibt er zwei Kaliumsalze von folgender
stitution:

$$\left(Pt{NH_3 \atop Cl_3}\right)^2 K + 1\,aq; \left(Pt{Py \atop Cl_3}\right)K.$$

[1] *Diese Zeitschr.* **2**, 183.

[2] Dafs das Molekül Wasser für die hier durchgeführte Betrachtu
wesentlich ist, geht aus der Zusammensetzung des analogen Pyridinsalzes
welches kein Wasser enthält. Auch enthalten sämtliche übrigen ang
Salze kein Wasser.

Und aufserdem folgende Salze von Platodiamminbasen:

1. vom einwertigen negativen Radikal $\left(Pt^{NH_3}_{Cl_3}\right)$

$$(Pt(NH_3)_4)\begin{matrix}\diagup\left(Pt^{Cl_3}_{NH_3}\right)\\ \diagdown\left(Pt^{Cl_3}_{NH_3}\right)\end{matrix} \quad (PtPy_4)\begin{matrix}\diagup\left(Pt^{Cl_3}_{NH_3}\right)\\ \diagdown\left(Pt^{Cl_3}_{NH_3}\right)\end{matrix} \quad (Pt(NH_2C_2H_5)_4)\begin{matrix}\diagup\left(Pt^{Cl_3}_{NH_3}\right)\\ \diagdown\left(Pt^{Cl_3}_{NH_3}\right)\end{matrix}$$

2. von dem einwertigen negativen Radikal $\left(Pt^{Py}_{Cl_3}\right)$

$$(Pt(NH_3)_4)\left(Pt^{Py}_{Cl_3}\right)_2;\ (PtPy_4)\left(Pt^{Py}_{Cl_3}\right)_2;\ (Pt(NH_2.C_2H_5)_4)\left(Pt^{Py}_{Cl_3}\right)_2$$

3. von dem einwertigen negativen Radikal $\left(Pt^{NH_2.C_2H_5}_{Cl_3}\right)$

$$(Pt(NH_3)_4)\left(Pt^{NH_2.C_2H_5}_{Cl_3}\right)_2;\ (PtPy_4)\left(Pt^{NH_2.C_2H_5}_{Cl_3}\right)_2;\ (Pt(NH_2C_2H_5)_4)\left(Pt^{NH_2.C_2H_5}_{Cl_3}\right)_2$$

Durch Substitution des letzten Ammoniakmoleküls durch den Säurerest gelangen wir endlich zu den zweiwertigen Säureradikalen $(PtX_4)^{II}$. Wir haben also auch hier wieder eine vollständige Übergangsreihe

$$(PtA_4)X_2;\ \left(Pt^{A_3}_{X}\right)X;\ Pt^{A_2}_{X_2};\ \left(Pt^{A}_{X_3}\right)R;\ (PtX_4)R_2.$$

Von Doppelsalzen zweiwertiger Metalle, welche das Radikal (MX_4) enthalten, seien folgende erwähnt.

$(CuCl_4)K_2$; $(CuFl_4)K_2$; $(Cu(NO_2)_4)(NH_4)_2$; $(FeCl_4)K_2$;
$(HgCy_4)R_2$; $(HgBr_4)R_2$; $(HgJ_4)R_2$; $\left(Hg^{J_2}_{Br_2}\right)R_2$; $\left(Hg^{Cl_2}_{J_2}\right)R_2$
$\left(Hg^{Br_2}_{J_2}\right)R_2$; $(PtCl_4)R_2$; $(PtCy_4)R_2$; $(Pt(NO_2)_4)R_2$; $\left(Pt^{J_2}_{(NO_2)_2}\right)R_2$
$\left(Pt^{Cl_3}_{SO_3K}\right)K$; $(PdCl_4)R_2$; $(PdCy_4)R_2$; $(IrCl_4)R_2$

Die Zahl derselben liefse sich mit Leichtigkeit vermehren.

Auch für diese Verbindungen sind die verschiedensten Konstitutionsformeln aufgestellt worden. MICHAELIS[1] nimmt an, dafs z. B. in den Platonitriten und den Platinchlorürsalzen

$$R_2Pt(NO_2)_4 \quad \text{und} \quad R_2PtCl_4$$

das Platin sechswertig sei, nach folgenden Formeln:

$$\begin{matrix}K\diagdown & & \diagup NO_2\\ & Pt & -NO_2\\ & & \diagdown NO_2\\ K\diagup & & \diagdown NO_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}K\diagdown & & \diagup Cl\\ & Pt & -Cl\\ & & \diagdown Cl\\ K\diagup & & \diagdown Cl.\end{matrix}$$

---

[1] *Lehrbuch* 1177.

In den daraus durch Addition zweier negativer Atome entstehenden Verbindungen betrachtet er das Platin achtwertig.

BLOMSTRAND hat für die Platonitrite folgende Formeln mit fünfwertigem Stickstoff aufgestellt:

$$Pt\begin{cases} O - \overset{O}{\overset{\|}{N}} = \overset{O}{\overset{\|}{N}} - OR \\ O - \underset{O}{\underset{\|}{N}} - \underset{O}{\underset{\|}{N}} - OR \end{cases}$$

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>Pt\begin{cases} O - \overset{O}{\overset{\|}{N}} = \overset{O}{\overset{\|}{N}} - OR \\ O - \underset{O}{\underset{\|}{N}} = \underset{O}{\underset{\|}{N}} - OR. \end{cases}$$

Unter Annahme eines speziellen Radikals in den Platonitriten schlägt MICHAELIS folgende Formel vor:

$$\begin{matrix} KO - NO - NO - O \\ | \quad\quad | \\ KO - NO - NO - O \end{matrix}\!\!>Pt,$$ und andere ähnliche Formeln für die Diplatonitrite u. s. w.

In den Platojodonitriten $\left(Pt{J_2 \atop (NO_2)_2}\right)R_2$ nimmt NILSON folgende Konstitutionsformel an:

$$Pt\begin{cases} J = \overset{O}{\overset{\|}{N}} - OR \\ J = \underset{O}{\underset{\|}{N}} - OR \end{cases}$$

MICHAELIS nimmt auch hier wieder sechswertiges Platin an:

$$R_2\overset{VI}{Pt}\begin{cases} J \\ J \\ NO_2 \\ NO_2 \end{cases}$$

Dafs diese Formeln ebenso wenig wie die analogen, für die früher betrachteten Doppelsalze aufgestellten, den hier entwickelten Beziehungen gerecht werden, ist klar, und ich verzichte deshalb auf eine eingehende Erörterung derselben.

II. Über die Substitution von Wasser für Ammoniak in den Verbindungen $(M(NH_3)_4)X_2$.

Wir haben gesehen, dafs ein kontinuierlicher Übergang besteht zwischen den Metallammoniaksalzen $M(NH_3)_6X_3$ und den Hydraten $(M(H_2O)_6)X_3$. Einen ganz ähnlichen Übergang finden wir zwischen den Metallammoniaksalzen $(M(NH_3)_4)X_2$ und den Hydraten $(M(H_2O)_4)X_2$

Derselbe zeigt sich in ausgeprägtestem Maſse beim Kupferammoniumsulfat. Demselben kommt die Formel $Cu(NH_3)_4SO_4 + 1aq$ zu. Es ist wahrscheinlich, daſs das Wassermolekül durch den Sulfatrest gebunden wird, weil sämtliche andere Salze des Kupferammoniaks als Derivate des Komplexes $(Cu(NH_3)_4)$ erscheinen, und die dem Kupferammoniaksulfat entsprechende Verbindung des Kupfersulfats mit Pyridin dieses Wassermolekül nicht enthält, sondern der Formel $(CuPy_4)SO_4$ entspricht, also genau wie z. B. das Dithionat $(CuPy_4)S_2O_6$. Das Kupferammoniaksulfat zeigt nun in charakteristischer Weise, worauf schon MENDELEJEFF[1] hingewiesen hat, wie sich Ammoniak Molekül für Molekül durch Wasser ersetzen läſst. Wir kennen folgende Reihe von Verbindungen: $Cu(NH_3)_4SO_4 . H_2O$; $Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_3}{H_2O}SO_4 . H_2O$; $Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(H_2O)_2}SO_4 . H_2O$; $Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3}{(H_2O)_3}SO_4$; $Cu(H_2O)_4SO_4 . H_2O$.

Bekannt sind auch folgende Zwischenglieder:

$$Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(H_2O)_2}(NO_3)_2; \qquad Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(H_2O)_2}C_2O_4$$

Die Endglieder der sich ergebenden Übergangsreihe, die mit vier Molekülen Wasser krystallisierenden Metallsalze kehren als gut charakterisierte Verbindungen bei vielen Metallen wieder, und von ihnen leiten sich die wasserärmeren Verbindungen ab. Als Beispiel mögen folgende Verbindungen angeführt werden:

$$Cu(H_2O)_4S_2O_6; \quad Cu(H_2O)_4(NO_3)_2$$
$$Ca(H_2O)_4(ClO)_2 \quad Ca(H_2O)_4(S_2O_6); \quad Ca(H_2O)_4(NO_3)_2$$
$$Sr(H_2O)_4S_2O_6; \quad Sr(H_2O)_4(NO_3)_2$$
$$Mn(H_2O)_4Cl_2; \quad Fe(H_2O)_4Cl_2; \quad Mg(H_2O)_4(JO_3)_2$$

Analog den Sulfaten zeigen auch Karbonate oft Abweichungen vom gewöhnlichen Krystallwassergehalt; so krystallisieren Kupferkarbonat und Magnesiumkarbonat mit 5 Molekülen Wasser. Hier ist mit groſser Wahrscheinlichkeit das fünfte Wasser an den Kohlensäurerest gebunden, die ganze Reihe der entsprechenden Doppelkarbonate entspricht der allgemeinen Formel

$$M(H_2O)_4\begin{matrix}\diagup CO_3R\ (NH_4.K) \\ \diagdown CO_3R\ (NH_4.K),\end{matrix}$$

also mit 4 Molekülen Wasser.

---

[1] MENDELEJEFF: *Grundlagen der Chemie.* 5, 1036.

Wir kommen somit bei Betrachtung der Verbindungen vo Formel $M(NH_3)_4X_2$ zu genau demselben Schlfs, zu dem wir be Verbindungen mit dem allgemeinen Komplex $M(NH_3)_6$ geführt wu

Die Eigenschaft, eine bestimmte Anzahl Ammoniak- resp Wassermoleküle zu binden, wird in den Salzen durch dieselbe G eigenschaft des Metalls bedingt.

Dafs auch zwischen den Hydraten $M(H_2O)_4X_2$ und den D salzen $(MX_4)R_2$ eine Übergangsreihe besteht, darauf weist die Ex von Doppelsalzen der Formel $\left(M^{X_3}_{H_2O}\right)R$ hin. Von denselben der Vollständigkeit halber folgende angeführt:

$$\left(Co^{Fl_3}_{H_2O}\right)K\,;\ \left(Co^{Fl_3}_{H_2O}\right)Na\,;\ \left(Ni^{Fl_3}_{H_2O}\right)K\,;\ \left(Ni^{Fl_3}_{H_2O}\right)Na\,;$$
$$\left(Hg^{Cl_3}_{H_2O}\right)K\,;\ \left(Hg^{Br_3}_{H_2O}\right)K\,;\ \left(Sn^{Cl_3}_{H_2O}\right)NH_4\,;\ \left(Sn^{Cl_3}_{H_2O}\right)K\,;$$
$$\left(Sn^{Br_3}_{H_2O}\right)K\,;\ \left(Sn^{Br_3}_{H_2O}\right)NH_4.$$

III. Vorstellung über die Konfiguration der Radikale (MA_4).

Die Moleküle $(MA_4)X_2$ sind unvollständige Moleküle (MA die Radikale (MA_4) unvollständige Radikale (MA_6). Die Ra MA_4 entstehen aus den als Oktaeder gedachten Radikalen durch Verlust zweier Gruppen A, und zwar in der Weise, dafs Funktionswechsel der Säurereste eintritt. Die Loslösung der Gruppen A mufs also so geschehen, dafs das Metallatom i Molekülen $(MA_4)X_2$, in derjenigen Ebene, in der die Säur liegen, durch die vier Radikale A vor einer direkten Bindung mi Säureresten geschützt bleibt.

Wählen wir auch hier wieder den einfachsten Fall.

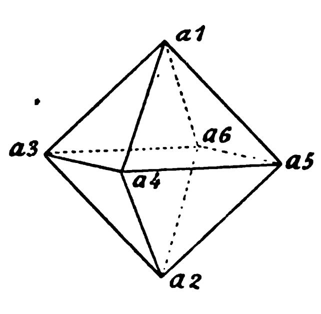


Fig. 9.

Denken wir uns das Radikal (als Oktaeder $a_1a_2a_3a_4a_5a_6$, die b Säurereste in der Ebene $a_3a_4a_5a_6$ lie so können wir uns vorstellen, dafs Übergang in das Molekül MA_4X_2 ei durch Austritt der beiden axialsteh Reste a_1 und a_2 stattfindet, da hier der Charakter der Säurereste nich ändert wird; wir kommen dan Moleküle MA_4X_2 zu folgender p Formel:

$$\begin{matrix} & a & & a & \\ x & & m & & x. \\ & a & & a & \end{matrix}$$

Die Entwickelungen der Isomerieverhältnisse eines solchen Moleküls werden wir erst nach Erörterung anderer Beziehungen betrachten.

Es ist klar, dafs durch Austritt eines Moleküls a aus diesem Komplex die direkte Bindung eines negativen Radikals x mit dem Metallatom ermöglicht wird, und dafs aus dem so entstehenden Molekül $x\left(\begin{matrix} & a & \\ & | & \\ a - & m & - x \\ & | & \\ & a & \end{matrix}\right)$ durch weiteren Verlust einer Gruppe a auch der zweite negative Rest in direkte Bindung mit dem Metallatom treten wird.

Die letztere Substitution kann aber in zweierlei Art geschehen, entsprechend der Bildung der beiden isomeren Moleküle

$$\begin{matrix} & a & \\ & | & \\ x - & m & - x \\ & | & \\ & a & \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} & a & \\ & | & \\ a - & m & - x. \\ & | & \\ & x & \end{matrix}$$

Verbindungen des Typus $\left(M^{A_2}_{X_2}\right)$ müssen also, wenn unsere Entwickelung richtig ist, in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten.

Bei der Betrachtung der Verbindungen von der allgemeinen Formel $M^{X_2}_{A_2}$ ist gezeigt worden, dafs Bildung, Verhalten und chemische Reaktionen der beiden isomeren Reihen $Pt(NH_3)_2X_2$ sowohl für Platosemidiamminverbindungen als auch für Platosamminverbindungen nur dieselbe Formel $Pt\begin{matrix} /NH_3 \\ -NH_3 \\ \backslash X \\ \backslash X \end{matrix}$ als zulässig erscheinen lassen.

Nach Blomstrand-Cleve kommen den beiden Reihen folgende Formeln zu;

$$Pt\begin{matrix} /NH_3 - Cl \\ \backslash NH_3 - Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad Pt\begin{matrix} /NH_3 - NH_3 - Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$$

Platosamminchlorid — Platosemidiamminchlorid.

Wir haben schon bewiesen, dafs dies unmöglich richtig sein kann.

Jörgensen[1] hat versucht zu entscheiden, welche Formel der einen und welche Formel der anderen Reihe entspricht. Er hat dabei folgendes beobachtet:

[1] *Journ. prakt. Chemie.* [2] **38**, 489.

Platosemidiamminchlorid $Pt(NH_3)_2Cl_2$ vermag zwei Moleküle Pyridin zu addieren und geht dabei in Platopyridindiamminchlorid über.

$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + Py_2 = Pt{}^{(NH_3)_2}_{(Py)_2}Cl_2 \quad (1).$$

Geht man von Platosemidipyridinchlorid $PtPy_2Cl_2$ aus, und läfst Ammoniak einwirken, so erhält man ebenfalls Platopyridindiamminchlorid, und zwar ist letztere Verbindung identisch mit derjenigen aus Semidiamminchlorid.

$$Pt(Py)_2Cl_2 + (NH_3)_2 = Pt{}^{(Py)_2}_{(NH_3)_2}Cl_2. \quad (2).$$

Verbindung 1 ist identisch mit Verbindung 2, wir bezeichnen sie als α.

Geht man von Platosamminchlorid aus und läfst auf dasselbe Pyridin einwirken, so erhält man wieder ein Platopyridindiammin-chlorid, welches jedoch verschieden ist von α.

$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + Py_2 = Pt{}^{(NH_3)_2}_{(Py)_2}Cl_2. \quad (3)$$

Wählt man endlich als Ausgangspunkt Platopyridinchlorid un läfst auf dasselbe Ammoniak einwirken, so erhält man wieder Plat pyridindiamminchlorid und zwar dasselbe wie aus Platosamminchlori

$$PtPy_2Cl_2 + (NH_3)_2 = Pt{}^{Py_2}_{(NH_3)_2}Cl_2 \quad (4)$$

3 ist identisch mit 4, wir bezeichnen diese Verbindung als β.

α ist von β verschieden.

Diese Thatsachen sind nicht in Übereinstimmung mit d nach den Blomstrand-Cleveschen Formeln zu erwartenden Reaktio verlauf, denn, wie leicht einzusehen ist, sollten aus Verbindun folgender Formeln identische Produkte entstehen

$$\left.\begin{array}{l} Pt\begin{cases} NH_3 - NH_3 - Cl \\ Cl \end{cases} + Py_2 = Pt\begin{cases} NH_3 - NH_3 - Cl \\ Py - Py - Cl \end{cases} \quad I \\ Pt\begin{cases} Py - Py - Cl \\ Cl \end{cases} + (NH_3)_2 = Pt\begin{cases} Py - Py - Cl \\ NH_3 - NH_3 - Cl \end{cases} \quad II \end{array}\right\} \text{identisch}$$

während aus den folgenden Verbindungen isomere Produkte erwarten sind:

$$\left.\begin{array}{l} Pt\begin{cases} NH_3 - Cl \\ NH_3 - Cl \end{cases} + Py_2 = Pt\begin{cases} NH_3 - Py - Cl \\ NH_3 - Py - Cl \end{cases} \quad III \\ Pt\begin{cases} Py - Cl \\ Py - Cl \end{cases} + (NH_3)_2 = Pt\begin{cases} Py - NH_3 - Cl \\ Py - NH_3 - Cl \end{cases} \quad IV. \end{array}\right\} \text{verschieden}$$

III und IV sollten also untereinander verschieden sein, und verschieden von I respektive II. In Wirklichkeit sind III und IV identisch, statt drei Isomeren, die nach der Theorie von BLOMSTRAND-CLEVE zu erwarten sind, giebt es nur zwei.

Um zu erklären, dafs sowohl aus Platosamminchlorid durch Einwirkung von Pyridin, als auch aus Platopyridinchlorid durch Einwirkung von Ammoniak dieselbe Verbindung entsteht, nimmt JÖRGENSEN zu einer Hypothese Zuflucht. Er nimmt an, dafs nur solche gemischte Platodiamminverbindungen beständig seien, welche sowohl mit Platin als auch mit Chlor ungleiche Amminmoleküle verbunden enthalten:

Die beiden Verbindungen III und IV müssen sich hiernach in folgender Weise umlagern.

$$\left.\begin{array}{l} Pt\begin{matrix} NH_3 - Py - Cl \\ NH_3 - Py - Cl \end{matrix} \longrightarrow Pt\begin{matrix} NH_3 - Py - Cl \\ Py - NH_3 - Cl \end{matrix} \\ Pt\begin{matrix} Py - NH_3 - Cl \\ Py - NH_3 - Cl \end{matrix} \longrightarrow Pt\begin{matrix} Py - NH_3 - Cl \\ NH_3 - Py - Cl \end{matrix} \end{array}\right\} \text{identisch.}$$

JÖRGENSEN hat dann weiter folgendes gefunden: Die Verbindung α spaltet beim Erhitzen ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Pyridin ab; es geht dabei in Platopyridinamminchlorid über.

$$\underset{\alpha}{Pt{}^{Py_2}_{(NH_3)_2}Cl_2} = Py + NH_3 + Pt\begin{matrix} Py - Cl \\ NH_3 - Cl \end{matrix}$$

Verbindung β dagegen spaltet beim Erhitzen entweder zwei Moleküle Ammoniak oder zwei Moleküle Pyridin ab, es entsteht daraus ein Gemisch von Platosamminchlorid und Platopyridinchlorid.

$$\left(Pt{}^{(NH_3)_2}_{(Py)_2}\right)Cl_2 = 2NH_3 + Pt\begin{matrix} Py - Cl \\ Py - Cl \end{matrix}.$$

$$\left(Pt{}^{(NH_3)_2}_{(Py)_2}\right)Cl_2 = 2Py + Pt\begin{matrix} NH_3 - Cl \\ NH_3 - Cl \end{matrix}$$

Das Verhalten der Verbindung α entspricht bei Annahme der BLOMSTAND-CLEVEschen Formeln dem aus den Formeln I respektive II zu erwartenden Reaktionsverlauf. Aus den Verbindungen $Pt\begin{matrix} NH_3-NH_3-Cl \\ Cl \end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix} Py - Py - Cl \\ Cl \end{matrix}$ entsteht nämlich $Pt\begin{matrix} NH_3 - NH_3 - Cl \\ Py - Py - Cl \end{matrix}$, welches unter Abspaltung von NH_3 und Pyridin in die gemischte Verbindung $Pt\begin{matrix} NH_3 - Cl \\ Py - Cl \end{matrix}$ übergeht.

Nach demselben Procefs würde man aber auch aus de: die Verbindung β aufgestellten Formel $Pt\begin{cases} Py - NH_3 - Cl \\ NH_3 - Py - Cl, \end{cases}$ w bekanntlich durch Umlagerung entstehen soll, ebenfalls $Pt\begin{cases} NH \\ Py \end{cases}$ erhalten, wie folgende Formel zeigt:

$$Pt\begin{cases} NH_3 - Py - Cl \\ Py - NH_3 - Cl \end{cases} = Py + NH_3 + Pt\begin{cases} NH_3 - Cl \\ Py - Cl. \end{cases}$$

Dies ist aber nun auch nicht der Fall, wie wir gesehen h und zur Erklärung des Verhaltens der beiden Verbindungen α u mufs JÖRGENSEN deshalb zu einer zweiten Hypothese Zuflucht nel

Er nimmt an, dafs beim Erhitzen sich stets ein mit Platin ein mit Chlor verbundenes basisches Molekül abspalte, nach folge Formeln:

$$Pt\begin{cases} Py - \boxed{Py} - Cl \\ \boxed{NH_3} - NH_3 - Cl \end{cases} \longrightarrow = NH_3 + Py + Pt\begin{cases} Py - Cl \\ NH_3 - Cl \end{cases}$$

Verbindung α.

$$Pt\begin{cases} NH_3 - \boxed{Py} - Cl \\ \boxed{Py} - NH_3 - Cl \end{cases} = Py_2 + Pt\begin{cases} NH_3 - Cl \\ NH_3 - Cl \end{cases}$$

$$Pt\begin{cases} \boxed{NH_3} - Py - Cl \\ Py - \boxed{NH_3} - Cl \end{cases} = 2NH_3 + Pt\begin{cases} Py - Cl \\ Py - Cl. \end{cases}$$

Verbindung β.

Wie gezwungen auch diese zweite Annahme ist, braucht nicht näher beleuchtet zu werden. Den Schlüssen, welche JÖRGE aus seinen interessanten Versuchen zieht, nämlich dafs den Plato diamminsalzen die Formel $Pt\begin{cases} NH_3 - NH_3 - X, \\ X \end{cases}$ den Platosammins die Formel $Pt\begin{cases} NH_3 - X \\ NH_3 - X \end{cases}$ zukomme, können wir nicht beistimmen.

Wie verhalten sich nun die von uns abgeleiteten Formeln Platosamminsalze und Platosemidiamminsalze, welche dieselber geometrische Isomere erscheinen lassen zu den von JÖRGE gefundenen Thatsachen.

$$\begin{matrix} a & & x \\ & m & \\ a & & x \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} x & & a \\ & m & \\ a & & x. \end{matrix}$$

Nehmen wir z. B. an, die erste Formel entspreche den I semidiamminsalzen, die zweite Formel den Platosamminsalzen

$$\begin{matrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{matrix}$$

Platosemidiamminchlorid, Platosamminchlorid.

Sowohl aus Platosemidiamminchlorid, als auch aus Platosemidipyridinchlorid mufs nach den oben erwähnten Reaktionen dieselbe Verbindung entstehen.

$$\begin{matrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix} + Py_2 = \left(\begin{matrix} Py & & NH_3 \\ & Pt & \\ Py & & NH_3 \end{matrix}\right) Cl_2 \text{ (a)}$$

$$\begin{matrix} Cl & & Py \\ & Pt & \\ Cl & & Py \end{matrix} + (NH_3)_2 = \left(\begin{matrix} NH_3 & & Py \\ & Pt & \\ NH_3 & & Py \end{matrix}\right) Cl_2 \text{ (b)}$$

(a) und (b): identische Verbindung α.

Aber auch aus Platosamminchlorid und Platopyridinchlorid mufs dieselbe Verbindung entstehen:

$$\begin{matrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{matrix} + Py_2 = \left(\begin{matrix} Py & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & Py \end{matrix}\right) Cl_2 \text{ (c)}$$

$$\begin{matrix} Cl & & Py \\ & Pt & \\ Py & & Cl \end{matrix} + (NH_3)_2 = \left(\begin{matrix} NH_3 & & Py \\ & Pt & \\ Py & & NH_3 \end{matrix}\right) Cl_2 \text{ (d)}$$

(c) und (d): identische Verbindung β.

Ohne jede weitere Hypothese folgt aus diesen Formeln: 1. dafs a und b untereinander identisch sein müssen, 2. dafs ebenfalls c und d identisch sein müssen, und 3. dafs die Verbindungen α und β untereinander verschieden sein müssen.

Beim Erhitzen gehen sowohl α als auch β in Körper der Platosamminreihe über, also in solche, welche der Formel $\begin{matrix} a & & x \\ & Pt & \\ x & & a \end{matrix}$ entsprechen.

Betrachten wir die Formel der Verbindung α

$$\left(\begin{matrix} NH_3 & & Py \\ & Pt & \\ NH_3 & & Py \end{matrix}\right) Cl_2,$$

so ist sofort ersichtlich, dafs dieser Übergang nur unter Abspaltung von einem Molekül Ammoniak und einem Molekül Pyridin vor sich gehen kann, d. h. aus α mufs eine gemischte Verbindung $Pt\begin{matrix} NH_3 \\ Py \\ Cl_2 \end{matrix}$ entstehen, entsprechend der Formel:

$$\left({}^{NH_3}_{NH_3}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{Py}_{Py}\right)Cl_2 = {NH_3 \atop Py} + {}^{NH_3}_{Cl}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{Cl}_{Py}.$$

Betrachten wir hingegen die Formel der Verbindung β:

$$\left({}^{Py}_{NH_3}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{NH_3}_{Py}\right)Cl_2,$$

so ergiebt sich, dafs der Übergang in eine Verbindung von der Forn ${}^{Cl}_{a}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{a}_{Cl}$ auf zwei verschiedene Arten vor sich gehen kann, e weder durch Verlust von zwei Molekülen Ammoniak oder du Verlust von zwei Molekülen Pyridin, nach folgenden Formeln:

$$\left({}^{Py}_{NH_3}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{NH_3}_{Py}\right)Cl_2 = Py_2 \; + \; {}^{Cl}_{NH_3}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{NH_3}_{Cl}$$

$$\left({}^{Py}_{NH_3}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{NH_3}_{Py}\right)Cl_2 = (NH_3)_2 + {}^{Py}_{Cl}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{Cl}_{Py}.$$

Aus unseren Formeln leiten sich also genau die Reaktionen : welche durch die Thatsachen nachgewiesen worden sind.

Dafs wir nicht etwa die Formeln vertauschen können, geht a folgendem hervor:

Nehmen wir z. B. an, den Platosamminsalzen käme die Forr ${}^{a}_{a}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{x}_{x}$ zu, so müfsten dieselben die Verbindung $\left({}^{a}_{a}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{b}_{b}\right)Cl_2$ liefe Diese könnte jedoch auf drei verschiedene Arten in Platosamminsa zurückgehen: unter Abspaltung von 1) 2a, 2) 2b, 3) a + b. T müfsten also ein Gemisch von drei verschiedenen Körpern erhalt was nie der Fall ist, selbst dann nicht, wenn a und b zwei s nahe verwandte Amine sind, wie Äthylamin und Propylamin.

In obigen Reaktionen haben wir also eine wirkliche Konfiguratior bestimmung der geometrisch isomeren Platosammin- und Plat semidiamminverbindungen.

Dieselben entsprechen folgenden Formeln:

$${}^{x}_{x}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{a}_{a} \qquad\qquad {}^{x}_{a}\!\!>\!Pt\!<\!\!{}^{a}_{x}$$

Platosemidiamminsalze. Platosamminsalze.

Auch eine andere Beobachtung von JÖRGENSEN spricht für unsere Auffassung.

Platosäthylendiamminchlorid

$$\left(\begin{matrix} H_2C - H_2N \\ | \\ H_2C - H_2N \end{matrix} \!>\! Pt \!<\! \begin{matrix} NH_2 - CH_2 \\ | \\ NH_2 - CH_2 \end{matrix}\right) Cl_2$$

geht beim Erhitzen nicht in Platosäthylendiamminchlorid

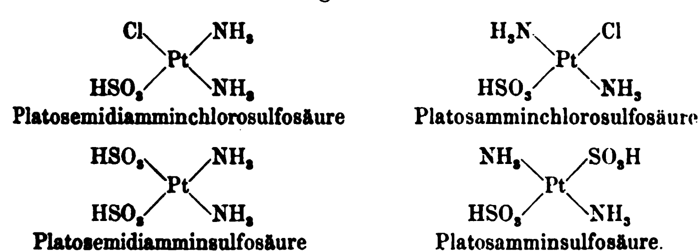
$$\begin{matrix} NH_2 - CH_2 \quad Cl \\ Pt \qquad CH_2 \\ Cl \qquad NH_2 \end{matrix}$$

über; dies ist auch wieder aus den angegebenen Formeln leicht zu verstehen.

An die geometrische Isomerie der Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen reiht sich also eine geometrische Isomerie von Platinverbindungen.

Die Zahl der geometrisch isomeren Platinverbindungen ist schon ziemlich grofs.

Speziell interessant erscheinen die aus den Chlorverbindungen der beiden Reihen, durch Substitution des Chlors durch schweflige Säure entstehenden Verbindungen.



Platosemidiamminchlorosulfosäure — Platosamminchlorosulfosäure

Platosemidiamminsulfosäure — Platosamminsulfosäure.

Eine eigentümliche Isomerie, welche höchst wahrscheinlich ebenfalls auf dieselben Formeln zurückzuführen ist, ist diejenige der Platosoxalsäuren.

Dieselben entsprechen der allgemeinen Formel $Pt \begin{matrix} CO_2 - CO_2R \\ CO_2 - CO_2R \\ (H_2O)_2. \end{matrix}$

Kalium- und Ammoniumsalz enthalten zwei Moleküle Wasser, welche ohne Zersetzung nicht entfernt werden können.

Diese isomeren Reihen entsprechen den Formeln:

$$\begin{matrix} H_2O \\ K - CO_2 - CO_2 \end{matrix} \!>\! Pt \!<\! \begin{matrix} CO_2 - CO_2K \\ OH_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix} \!>\! Pt \!<\! \begin{matrix} CO_2 - CO_2 - K \\ CO_2 - CO_2 - K. \end{matrix}$$

Es liegen sogar schon Anhaltspunkte zu ihrer Konstitutionsbestimmung vor.

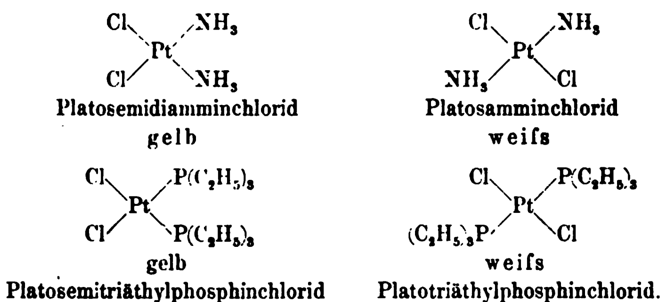
Erinnern wir uns daran, dafs die Platosemidiamminsalze stark gelb gefärbt sind, während die Platosamminsalze fast farblos sind, so finden wir in den Salzen der isomeren Platosoxalsäuren eine Analogie. Die eine Reihe derselben ist kupferrot gefärbt, während die andere gelb ist.

Darnach kämen ihnen folgende Formeln zu:

$$\begin{matrix} H_2O & & CO_2 - CO_2R \\ & Pt & \\ H_2O & & CO_2 - CO_2R \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H_2O & & CO_2 - CO_2R \\ & Pt & \\ RCO_2 - CO_2 & & H_2O \end{matrix}$$

dunkle, rote Reihe — helle, gelbe Reihe.

Von Interesse erscheint auch die Thatsache, dafs wi
die den Semidiamminsalzen und Platosamminsalzen entsprechend
geometrische Isomerie bei den entsprechenden Phosphinkörper
wiederfinden und bei ihnen sogar eine direkte Umwandlung de
einen Isomeren in das andere bewerkstelligen können.[1] Beim Koche
von Triäthylphosphin mit einer Lösung von Platinchlorür entstehe
zwei isomere Verbindungen $Pt\begin{matrix}Cl_2\\(P(C_2H_5)_3)_2\end{matrix}$. Die eine ist gelb, d
andere weifs. Erwärmt man den gelben Körper mit Triäthylphosph
und Wasser, so entsteht $Pt(P(C_2H_5)_3)_4Cl_2$, welches sich jedoch leic
in Triäthylphosphin und den weifsen Körper $Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2$ spalt
Wir haben also hier die vollständige Parallele mit dem Überga
der Platosemidiamminsalze in Platosamminsalze. Auch in den Eige
schaften der Körper tritt die Analogie zu Tage, ja sogar in d
Färbung zeigt sie sich, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:



Wir können aber auch das gelbe Isomere direkt in das v
umwandeln. Diese Umwandlung vollzieht sich beim Erwärme
gelben Isomeren mit Alkohol auf 100°.

[1] Cahours: *Gal. Ztg.* [1870.] 350. 437.

Die Erkenntnis der Konfigurationen der geometrisch isomeren Platosemidiamminsalze und Platosamminsalze, wie sie durch die schönen Arbeiten von Jörgensen ermöglicht wurde, giebt uns einen leichten Weg an die Hand, auch die Konfiguration der aus ihnen entstehenden geometrisch isomeren Platodiamminverbindungen zu bestimmen. Da dieselben aus den Platosemidiamminsalzen, respektive den Platosamminsalzen, durch Einschiebung von zwei Amminmolekülen und gleichzeitigem Funktionswechsel der beiden Säurereste entstehen, so müssen die eingetretenen Aminmoleküle die vorher von den Säureresten innegehabten Bindestellen einnehmen.

Aus Platosemidiamminchlorid und Pyridin entsteht z. B. das Isomere mit Nachbarstellung der Pyridinmoleküle

$$\begin{array}{ccc} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{array} + Py_2 = \left(\begin{array}{ccc} Py & & NH_3 \\ & Pt & \\ Py & & NH_3 \end{array}\right)Cl_2.$$

Aus Platosamminchlorid und Pyridin entsteht dagegen das Isomere mit Diagonalstellung der Pyridinmoleküle.

$$\begin{array}{ccc} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{array} + Py_2 = \left(\begin{array}{ccc} NH_3 & & Py \\ & Pt & \\ Py & & NH_3 \end{array}\right)Cl_2.$$

Das erstere geht unter Verlust von einem Ammoniakrest und einem Pyridinrest in die Platosamminreihe über, das zweite entweder unter Verlust von zwei Ammoniakmolekülen oder von zwei Pyridinmolekülen.

Die Zahl der geometrisch isomeren Platodiamminverbindungen ist schon ziemlich grofs und wird sich mit Leichtigkeit vermehren lassen.

Damit schliefsen wir die Betrachtung der geometrischen Isomerie der sich vom zweiwertigen Platin ableitenden Verbindungen und gehen zur Betrachtung der geometrischen Isomerie der Verbindungen über, welche sich vom vierwertigen Platin ableiten. Die Platinidiamminverbindungen $(X_2Pt(NH_3)_4)X_2$ können genau, wie dies bei den Praseosalzen entwickelt wurde, in zwei stereoisomeren Formen bestehen, je nachdem die zwei negativen Säurereste, welche zum Radikal $(X_2Pt(NH_3)_4)$ gehören, zu einander in Axialstellung oder in Kantenstellung stehen.

Man kennt bis jetzt nur eine Reihe dieser Verbindungen; da dieselben aus den Platodiamminsalzen $(Pt(NH_3)_4)X_2$ entstehen, für welche wir die plane Formel wahrscheinlich gemacht haben, so ist

die einfachste Annahme die, dafs die beiden sich anlagernden negativen Gruppen in die beiden in Axialstellung zu einander befindlichen unbesetzten Oktaederecken treten werden, nach folgender Bildungsformel:

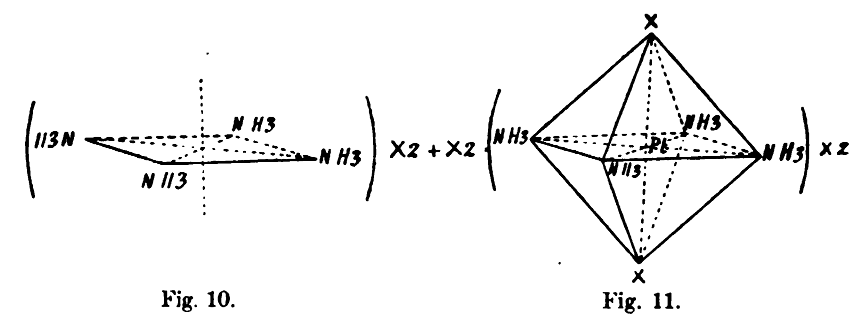


Fig. 10. Fig. 11.

Ein Beweis dafür läfst sich vor der Hand nicht erbringen, doch erscheint dieser Bildungsvorgang wahrscheinlich. Haben wir in diesen Verbindungen nicht vier gleiche Aminreste, sondern zwei Paare unter sich gleicher Amine, so leiten sich auch wieder zwei geometrisch isomere Reihen ab, genau wie bei den entsprechenden Platodiamminsalzen.

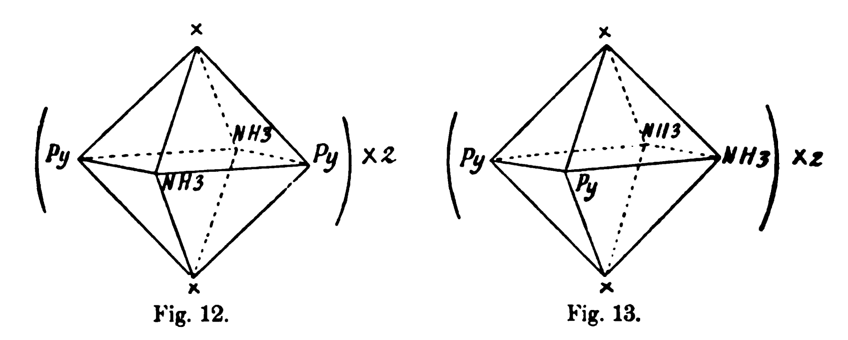


Fig. 12. Fig. 13.

Diese Isomeren sind äufserst leicht aus den entsprechenden Platodiamminsalzen zu erhalten.

An die geometrische Isomerie der Platinsalze schliefst sich nun noch die Stereochemie der Platinisalze, die wir schon früher, im Anschlufs an diejenige der Kobaltammoniaksalze betrachtet haben.

Die dort aufgestellten Formeln für Platiniamminsalze und Platinisemidiamminsalze ergeben sich aus der schon entwickelten Annahme, dafs beim Übergang des zweiwertigen Platins in vierwertiges durch Addition von zwei einwertigen Säureradikalen, die beiden letzteren die beiden freien, in Diagonalstellung zu einander

befindlichen Bindestellen, unter Ergänzung des Oktaeders besetzen, nach folgenden Formeln:

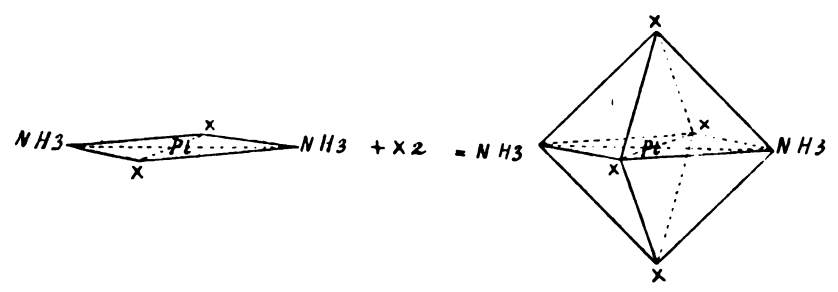


Fig. 14.
Platosamminsalze.

Fig. 15.
Platiniamminsalze.

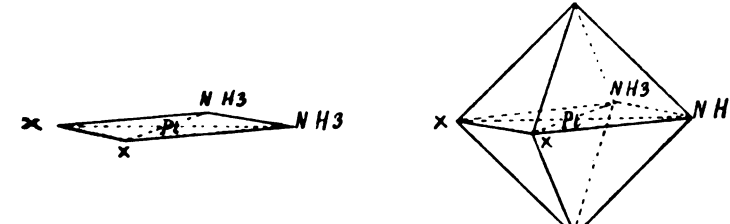


Fig. 16.
Platosemidiamminsalze.

Fig. 17.
Platinisemidiamminsalze.

Die Wege zur Erforschung dieser interessanten Isomerieverhältnisse sind durch die zahlreichen Arbeiten über diese Verbindungen schon so genau vorgeschrieben, dafs nicht daran zu zweifeln ist, dafs sich die Stereochemie des Platins in kurzer Zeit der entsprechenden Disciplin des Kohlenstoffs ebenbürtig an die Seite stellen wird.

C. Betrachtungen über die Ursache der eigentümlichen Konstitution der anorganischen Verbindungen.

Die in dieser Abhandlung dargelegten Entwickelungen über die Konstitution anorganischer Verbindungen haben sich ganz aus den Thatsachen entwickelt. Die Ansicht, dafs sämtliche sechs Reste in den Radikalen (MA_6) und sämtliche vier Reste in den Radikalen (MA_4) direkt mit dem Metallatom verbunden sind, drängt sich bei der vergleichenden Betrachtung der denselben entsprechenden Verbindungen so sehr in den Vordergrund, dafs ihre Berechtigung nicht

zu bezweifeln ist. Sie kann um so weniger zurückgewiesen werd‹
als sie zu Folgerungen führt, welche durch die Thatsachen bestät
werden, und als die zahlreichen Hypothesen und Formeln, welche z
Erklärung der betrachteten Verbindungen aufgestellt wurden, du
ihre Verschiedenheit den innigen Zusammenhang, der zwischen dies
sämtlichen Verbindungen besteht, vollständig verwischen.

Die Ansicht, dafs ein Metallatom sechs Wassermoleküle, se
Ammoniakmoleküle oder sechs einwertige Reste um sich gruppie
kann, vermittelt den Zusammenhang zwischen anscheinend ganz v
schiedenen Verbindungen und erklärt ihre Beziehungen in einfac
Weise.

Die Folgerungen, die sich aus derselben für den Zustand
Salze in wässeriger Lösung entwickeln, verbinden in natürlicher We
die Hydrattheorie und die Theorie von der elektrolytischen Dissoziati
welche beide in den Thatsachen eine sichere Begründung finden.

Die Schlüsse, welche sich aus unserer Hypothese für die Konstitut
der Metallammoniaksalze ergeben, bringen deren Beziehungen zu d
wasserhaltigen Metallsalzen in einfachster Weise zum Ausdruck u
erklären gleichzeitig die zahlreichen Übergangsreihen, welche zwisc
Metallammoniaksalzen und Doppelsalzen einerseits, zwischen wass
haltigen Metallsalzen und Doppelsalzen andererseits bestehen.

In ihrer Anwendung auf die Chromsalze giebt uns diese Ansi
eine einfache Erklärung der grünen und violetten Modifikation
in ihrer Anwendung auf die löslichen Hydrate die Ursache ih
Existenz, in ihrer Anwendung auf Quecksilber- und Cadmiumsal
die Erklärung für ihr abnormes Verhalten in Bezug auf Leitung
fähigkeit. Die aus der Annahme der oktaedrischen Verteilung d
sechs Radikale um das Metallatom sich ableitenden Schlufsfolgerung
bezüglich Isomerieverhältnisse finden beim Kobalt und Plat
Bestätigung, führen uns zur Erkenntnis der Stereochemie der Ve
bindungen dieser Metalle und zur Aufstellung eines neuen Isomeri
prinzipes bei den Kobaltroseoverbindungen, welches durch die Tha
sachen begründet wird.

Die Konstitution der Verbindungen der Formel $(MA_4)X_2$, i
Anschlufs an die Konstitution der Verbindungen der Formel $(MA_6)X$
entwickelt, erscheint in naher Beziehung zu letzterer, wie dies
den Thatsachen häufig zum Ausdruck gelangt.

Die aus der Konstitution der Verbindungen (MA_4) sich ergebe
den Folgerungen betreffend Isomerieverhältnisse finden in den Tha
sachen Bestätigung und führen zur Erkenntnis der geometrisch

Isomerie der Verbindungen des zweiwertigen Platins. Deshalb glaube ich die Überzeugung aussprechen zu dürfen, dafs diese Ansicht richtig ist, trotzdem sie sich in Gegensatz stellt zu unseren heutigen Ansichten über die Konstitution der Verbindungen, wie sich dieselben aus dem Studium der Kohlenstoffverbindungen herausgebildet haben.

Unabhängig von jeglicher Theorie haben sich alle diese Entwickelungen empirisch aus den Thatsachen abgeleitet und finden in ihnen ihre Begründung, und es stellt sich nun die Frage, welches die Ursache der eigentümlichen Konstitution der anorganischen Verbindungen sein kann?

Dafs man mit der heutigen Valenzlehre, mit der Auffassung der Valenz als Einzelkraft nicht zum Ziele kommt, ist klar, denn können eben damit nicht erklären, wie ein Atom, welches zweiwertig ist, im stande sein kann, sechs Komplexe direkt an sich zu ketten. Jene Ansicht ist aber auch nicht im stande, viele andere Thatsachen, sogar solche aus der organischen Chemie, zu erklären; wir sehen deshalb zunächst vollständig ab von derselben und entwickeln die Ursache, welche die Konstitution der anorganischen Verbindungen bedingt, gerade so aus den empirischen Thatsachen, wie wir es für ihre Konstitution selbst gethan haben.

Es fällt zunächst auf, dafs ein grundsätzlicher Unterschied besteht zwischen der Wirkungsweise von Molekülen wie H_2O, NH_3, PR_3 u. s. w., welche in den betrachteten Verbindungen vorkommen, und der Wirkungsweise wirklich einwertiger Radikale, welche denselben angehören.

Denken wir uns das Metallatom als Kugel, die sechs mit demselben direkt verbundenen Komplexe in einer ersten um dasselbe beschriebenen Sphäre sich befindend, und die anderen aufserhalb dieser ersten Sphäre sich befindenden Reste als in einer zweiten Sphäre liegend, so können wir für sämtliche betrachtete Verbindungen den allgemeinen Satz aufstellen: Die Valenz[1] des durch das Metallatom und die sechs mit ihm verbundenen Komplexe der ersten Sphäre gebildeten Radikals (MA_6) ist gleich der Differenz der Valenz des Metallatoms und der Valenz der einwertigen Gruppen der ersten Sphäre, ganz unabhängig von der in der ersten Sphäre vorhandenen Moleküle wie H_2O, NH_3 u. s. w.

[1] Unter Valenz wird hier die Zahl einwertiger Radikale verstanden, welche gebunden werden können.

Dies wird sofort an folgenden Beispielen klar werden:

$$\left(Co(NH_3)_6\right) \quad 3-0=3:\left(Co(NH_3)_6\right)X_3$$

$$\left(Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right) \quad 3-3=0:\left(Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right)$$

$$\left(Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\right) \quad 4-3=1:\left(Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\right)K$$

$$\left(FeCy_6\right) \quad 6-2=4:\left(FeCy_6\right)K_4$$

$$\left(PtCl_6\right) \quad 6-4=2:\left(PtCl_6\right)K_2$$

u. s. w.; dieser Satz besitzt allgemeine Gültigkeit.

Es besteht also ein charakteristischer Unterschied in Wirkungsweise von Wasser- und Ammoniakmolekülen und derjeni einwertiger Radikale.

Auch die Ansicht, in diesen komplexen Verbindungen verhiel sich die Kernatome des Ammoniaks und Wassers, also Sticks und Sauerstoff, als höherwertige Elemente, die Ansicht, dafs in die Verbindungen der Stickstoff des Ammoniaks noch zwei weitere Wer keiten, der Sauerstoff des Wassers ebenfalls noch zwei Wertigkei zum Ausdruck bringe, ist nicht haltbar, denn, wie ich bald e wickeln werde, kennen wir auch solche Verbindungen, in de: zweiwertige Reste direkt mit dem Metall verbunden sind, z. NH, O, S u. s. w., und diese verhalten sich ganz analog den e wertigen Radikalen, sie ordnen sich unter den oben ausgesprochen Satz von der Wertigkeit der zweiten Sphäre.

Die Wirkungsweise der Moleküle wie NH_3, H_2O u. s. w. ist ei spezifisch ganz eigenartige; sie kann etwa folgendermafsen definie werden: Diesen Molekülen kommt die Eigenschaft zu, die Wirkung stellen der Affinitätskraft des Metallatoms aus der ersten Sphä in der sie im allgemeinen zur Thätigkeit gelangt, in eine vc Metallatom weiter entfernte Sphäre zu verlegen.

Um dies durch eine Vorstellung, welche aber keine Beziehu zwischen den beiden Phänomenen andeuten soll, zu versinnlichen, : diese Wirkungsweise folgendermafsen mit einem elektrischen Phänom verglichen. Denken wir uns das Metallatom als Kugel, gelad mit positiver Elektrizität, und die Wassermoleküle als neutral Mantel um dieselbe gehüllt, so wird sich in diesem neutralen Man negative Elektrizität auf der inneren Mantelfläche ansammeln, währe auf der äufseren sich positive ansammeln wird. Die äufsere Mant fläche wird also nach dem aufserhalb gelegenen Raume nämlic Mengen positiver Elektrizität zur Wirkung bringen können, wie vorł

das Metallatom. War der Mantel nicht vollständig neutral, sondern z. B. schwach positiv, so wird dadurch die nach der zweiten Sphäre hin zur Wirkung kommende positive Elektrizitätsmenge um den gleichen Betrag verstärkt erscheinen.

Ganz in derselben Weise erscheint nun die Wirkungsweise der Wasser- und Ammoniakmoleküle. Sie übertragen die Affinität nach einer weiter ab vom Metallatom liegenden Sphäre, und das Ammoniak, welches anscheinend einen etwas positiven Komplex darstellt, besitzt die Eigenschaft, gleichzeitig mit dieser Übertragung den positiven Charakter der Affinitätswirkung zu verschärfen. Wir haben früher aus der Betrachtung der Metallsalze in Lösung den Schlufs gezogen, die erste Bedingung zur elektrolytischen Dissoziation eines Salzes sei die Fähigkeit seines Metallatoms sich mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen zu einem Radikal zu verbinden. Wir haben uns nun eine Vorstellung gebildet über die Rolle dieser Wassermoleküle. Denken wir uns nun das Salz eines solchen Hydrats $M(H_2O)_6$, z. B. $M(H_2O)_6X_3$ in Wasser gelöst. Da dem Wasser schon die Fähigkeit zukam, die Wirkung der Affinitätskraft aus der ersten Sphäre in eine zweite zu verlegen, so ist nichts natürlicher als anzunehmen, dafs die Wassermoleküle, von denen das Hydratsalz $M(H_2O)_6X_3$ in seiner Lösung in Wasser umgeben ist, auch wieder die Eigenschaft besitzen werden, die Wirkung der Affinitätskraft, welche im Hydrat zunächst in einer zweiten Sphäre zur Thätigkeit gelangt, auch noch auf eine weitere Entfernung zu übertragen, indem sie um den ersten neutralen Mantel einen, allerdings nur in Gegenwart von überschüssigem Wasser beständigen zweiten neutralen Mantel bilden werden, um diesen zweiten einen dritten u. s. w. Die Folge davon wird eine vollständige Trennung des positiven und negativen Komplexes des Salzes sein, wir gelangen auf diesem Wege zur elektrolytischen Dissoziation der Salze in wässeriger Lösung und gleichzeitig zur Vorstellung, dafs diese Dissoziation durch die Eigenschaft des Wassers, als Kraftüberträger zu wirken, bedingt wird.

Die Vorstellung, die wir durch diese Betrachtung über die Natur der Lösungen der Salze entwickelt haben, ist aber auch der einfache Ausdruck einer anderen Lehre, welche viele Anhänger hat, nämlich der Ausdruck für die Auffassung der Lösungen der Metallsalze als unbestimmte Verbindungen.

Die Lösungen der Metallsalze sind unbestimmte Verbindungen positiver und negativer Komplexe, zwischen denen das Wasser als Kraftüberträger wirkt.

Ganz verschieden von der Wirkungsweise solcher Moleküle H_2O, NH_3 u. s. w. erscheint diejenige einwertiger Radikale und Atome, welche mit dem Metallatom zu komplexen Radikalen (MX_6) zusammentreten.[1]

Ihre Anzahl, oder besser gesagt, ihre Valenzzahl bestimmt im Verein mit der Valenzzahl des Metallatomes die Zahl einwertiger Gruppen, welche in der zweiten Sphäre gebunden werden können, also die Valenz des Radikals (MX_6), das wir geradezu als zusammengesetztes Atom auffassen können.

Wir haben uns den Komplex (MX_6) als Ganzes vorzustellen; sämtliche Gruppen sind direkt an das Metallatom gebunden, und das dadurch gebildete Radikal kann sich je nach der Natur dieser Komponenten mit einer bestimmten Anzahl einwertiger Atome und Reste verbinden.

Diese letzteren werden aber in der Weise gebunden, dafs sie nicht etwa abhängig sind von einer bestimmten Gruppe X des Komplexes (MX_6), sondern dafs ihre Bindung gleichzeitig bedingt wird durch sämtliche Gruppen des Radikals: im Komplex MX_6 kann nicht eine Gruppe eine von den anderen gesonderte Wirkung ausüben, die verschiedenen Einzelwirkungen mit ihren spezifischen Charakteren verschwinden vielmehr in der Gesamtwirkung des ganzen Komplexes und kommen als Valenz des Radikals mit speziellem elektrochemischen Charakter zum Ausdruck.

Eine grofse Zahl von Elementaratomen besitzt, wie aus unseren früheren Betrachtungen hervorgeht, die Eigenschaft, mit 6 Gruppen zusammentretend, solche komplexe Radikale zu bilden.

Die Anzahl der Atomgruppen, mit welcher sich ein Elementaratom in der besprochenen Weise zu einem zusammengesetzten Radikal koordiniert, möchte ich Koordinationszahl des betreffenden Atoms nennen.

Ein Atom, welches die Koordinationszahl 6 besitzt, hat dann die Eigenschaft, sich mit sechs Gruppen direkt zu verbinden, sich mit sechs Atomgruppen zu einem zusammengesetzten Radikal zu koordinieren.

Die nächste Frage ist die, ob die Koordinationszahl bei allen Elementen gleich ist oder von einem Element zum anderen wechselt. Das letztere trifft zu, wie dies am klarsten aus den Verbindungen

[1] Wie ich später zu entwickeln gedenke, kann man dennoch beide Wirkungsweisen auf dasselbe Prinzip zurückführen.

des Kohlenstoffes ersichtlich ist. Die zahllosen Beispiele von Kohlenstoffverbindungen haben stets gezeigt, dafs höchstens vier Gruppen oder vier Atome direkt mit dem Kohlenstoffatom verbunden sein können, nie mehr; d. h. die Koordinationszahl des Kohlenstoffes ist 4.[1] Betrachten wir nun vergleichsweise die Koordinationszahlen und Valenzzahlen der anderen Elementaratome, so finden wir, dafs fast sämtliche Elementaratome für Koordinationszahl und Valenzzahl verschiedene Zahlenwerte ergeben, während dieselben beim Kohlenstoff gleich sind, und es erscheint deshalb wahrscheinlich, dafs dieses zufällige Zusammenfallen der beiden Zahlenwerte beim Kohlenstoff die Differenzierung der beiden Begriffe verhindert hat. Ist dies jedoch der Fall, so ist zu erwarten, dafs auch andere Elementaratome wie der Kohlenstoff die Koordinationszahl 4 zeigen werden.

Die nächste Vermutung ist die, dafs die nächsten Verwandten des Kohlenstoffes in der ersten Reihe des periodischen Systems sich in dieser Beziehung gleich verhalten werden.

Nach positiver Richtung schliefst sich an den Kohlenstoff das Bor, nach negativer der Stickstoff an.

Sowohl Bor als Stickstoff sind dreiwertig, wie aus ihren Wasserstoffverbindungen BH_3, NH_3 und ihren Chlorverbindungen BCl_3, NCl_3 hervorgeht.

Wenn diese beiden Elemente die Koordinationszahl 4 besitzen, so ist zu erwarten, dafs wie die Elemente mit der Koordinationszahl 6, Radikale (MX_6) bilden, diese Elemente mit der Koordinationszahl 4 Radikale (MX_4) bilden werden. Diese Komplexe MX_4 werden, wenn M = Stickstoff oder Bor ist, und X ein einwertiges Radikal darstellt, entsprechend unserem früher aufgestellten Satz von der Valenz der zweiten Sphäre, als einwertige Radikale wirken müssen (4—3).

Dementsprechend verhalten sich Bor und Stickstoff. Das in Bezug auf Kohlenstoff positivere Bor addiert in seinen Verbindungen mit negativen einwertigen Elementen noch ein einwertiges Element, und der entstehende Komplex wirkt als einwertiges Radikal.

$(BFl_4)R$.

Der negative Stickstoff addiert in seinen Verbindungen mit positiven Radikalen noch einen weiteren einwertigen Rest unter Bildung des positiven einwertigen Radikals

(NR_4),

[1] Dafs in einzelnen Elementen auch die Koordinationszahl 8 auftritt, geht aus bestimmten Verbindungen des Niobs und Urans hervor.

welches in den Ammoniumverbindungen in aufserordentlich grofser Zahl bekannt ist. Diese Entwickelungen führen also zur scharfen Differenzierung zweier Zahlenbegriffe, welche bis jetzt als nur einen Begriff darstellend betrachtet wurden, weil der numerische Wert beider beim Kohlenstoff durch dieselbe Zahl ausgedrückt wird.

Wir haben zu unterscheiden zwischen Valenzzahl und Koordinationszahl.

Die Valenzzahl giebt die Maximalzahl einwertiger Atome an, welche ohne Mitwirken anderer Elementaratome direkt mit dem betreffenden Atom verbunden sein können.

Die Koordinationszahl giebt die Maximalzahl der Atome und Gruppen an, welche mit dem betreffenden Atom in direkter Bindung stehen können.

Beim Kohlenstoff sind die numerischen Werte für diese beiden Zahlenbegriffe gleich, bei fast sämtlichen anderen Elementen, soweit dies heute beurteilt werden kann, dagegen voneinander verschieden.

Wir haben früher die sechs um ein Atom gruppierten Radikale in die Ecken eines Oktaeders verlegt. Die relativen Stellen, in denen sich die einzelnen Gruppen in einem solchen zusammengesetzten Radikal befinden, möchte ich als Koordinationsstellen bezeichnen.

Genau den Beziehungen entsprechend, welche wir bei der Bindung der Atome in Bezug auf ihre Valenzen beobachten: dafs ein dreiwertiges Atom oder Radikal drei einwertige Atome oder Radikale zu binden vermag, ein zweiwertiges Atom oder Radikal zwei einwertige Atome oder Radikale u. s. w., genau solche Beziehungen finden wir in Bezug auf die Koordinationsstellen. Zwei Gruppen, die je eine Koordinationsstelle frei haben, können sich untereinander verbinden. Ein schönes Beispiel hierfür zeigt Trimethylbor. Dasselbe hat eine Koordinationsstelle frei, ebenso Ammoniak; und wir finden, dafs die beiden sich zu einer äufserst beständigen Verbindung $(CH_3)_3B — NH_3$ vereinigen, die schön krystallisiert ist, bei 56 schmilzt und unzersetzt siedet.

Platinchlorid $PtCl_4$, Zinntriäthyliodid, welche je zwei freie Koordinationsstellen frei haben, verbinden sich mit zwei Molekülen Ammoniak zu den sehr beständigen Verbindungen

$$Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix} \qquad Sn\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\J\\(NH_3)_2\end{matrix} \qquad Sn\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\J\\(NH_2.C_6H_5)_2.\end{matrix}$$

Iridiumchlorid, Kobaltnitrit, welche je drei freie Koordinationsstellen haben, verbinden sich mit drei Molekülen Ammoniak zu

$Ir^{(NH_3)_3}_{Cl_3}$ $Co^{(NH_3)_3}_{(NO_2)_3}$.

In den Praseoverbindungen haben wir einen Rest CoX_2, die noch freien vier Koordinationsstellen bedingen die Bindung von vier Molekülen Ammoniak $\left(Co^{X_2}_{(NH_3)_4}\right)$ und da nun eine direkte Bindung an das Kobaltatom nicht mehr möglich ist, mufs die Absättigung der dritten Valenz des Kobaltatoms aufserhalb der ersten Sphäre stattfinden.

In den Purpurpeosalzen hat der Rest CoX an seinen fünf freien Koordinationsstellen fünf Ammoniakmoleküle gekettet $\left(Co^{(NH_3)_5}_{X}\right)$, und die beiden ungesättigten Valenzen des Kobalts müssen aufserhalb der ersten Sphäre abgesättigt werden.

In den Luteosalzen $(M(NH_3)_6)X_3$ endlich hat das Kobaltatom in seinen sämtlichen sechs Koordinationsstellen Ammoniakmoleküle, und alle drei Valenzen desselben müssen deshalb aufserhalb der ersten Sphäre zur Wirkung gelangen.

Wir sind ausgegangen von den Metallammoniaksalzen und sind hiermit zu denselben zurückgekehrt. Ihre eingehende Betrachtung und ihre Beziehungen zu anderen Verbindungen haben uns zur Erkenntnis eines neuen, den Atomen innewohnenden Zahlenbegriffes geführt. Derselbe ist vielleicht berufen als Grundlage für die Lehre von der Konstitution der anorganischen Verbindungen zu dienen, wie die Valenzlehre die Basis der Konstitutionslehre der Kohlenstoffverbindungen gebildet hat.

Zum Schlusse möge hier noch auf eine spezielle Konsequenz obiger Entwickelungen hingewiesen werden, weil sie auf eine der aktuellen Fragen der Chemie neues Licht wirft. Nach den beim Kohlenstoff entwickelten Theorien nehmen wir an, dafs die Valenzorte desselben (jetzt besser als Koordinationsstellen zu bezeichnen) in der relativen Stellung der Ecken eines Tetraeders sich befinden. Entsprechend diesem Verhalten des Kohlenstoffes ist anzunehmen, dafs bei Bor und Stickstoff, welche ebenfalls die Koordinationszahl vier haben, die vier Koordinationsstellen auch in der relativen Stellung der Ecken eines Tetraeders sich befinden werden. Diese Schlufsfolgerung ist zunächst von Wichtigkeit für die Stereoisomerie des sogenannten fünfwertigen Stickstoffes, da sie dieselbe in vieler Hinsicht derjenigen des Kohlenstoffs an die Seite stellt, wie ich später zeigen werde. Aber auch für die geometrische Isomerie des dreiwertigen Stickstoffes ist die obige Schlufsfolgerung von Wert,

da sie zu den von HANTZSCH und mir für dieselbe aufgestellten Prinzipien führt.

Denken wir uns am Stickstoff von den vier in Tetraederecken befindlichen Koordinationsstellen nur drei mit Radikalen besetzt, so gelangen wir zu einem Molekül N x x x, welche Auffassung ja den Ausgangspunkt für die Entwickelung der geometrischen Isomerie des Stickstoffes gebildet hat.[1] Die Trennung der beiden Begriffe Valenzzahl und Koordinationszahl führt aber auch dazu, diejenigen Fälle sogenannter wechselnder Valenz, welche durch den Übergang von Aminen in Ammoniumverbindungen, von Sulfiden in Sulfinverbindungen u. s. w. charakterisiert werden, von denjenigen zu unterscheiden, welche z. B. durch den Übergang zweiwertigen Eisens in dreiwertiges, zweiwertigen Platins in vierwertiges ihren Ausdruck finden. Für die ersteren haben wir in den obigen Entwickelungen die Ursache in den verschiedenen Werten von Valenzzahl und Koordinationszahl gefunden, die letzteren sind dagegen auf eine andere Eigenschaft der Atome zurückzuführen, und wird es zunächst die Aufgabe sein, zu entscheiden, in welche Klasse die einzelnen Fälle wechselnder Valenz einzureihen sind.

Damit mögen diese Entwickelungen einen vorläufigen Abschlufs finden. Ich übergebe sie dem Urteil der Fachgenossen als eine Auffassung der chemischen Verbindungen, welche nicht blofs den beim Kohlenstoff beobachteten Thatsachen gerecht wird, sondern Kohlenstoffverbindungen und anorganische Substanzen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen sucht und deshalb auf breiterer Basis aufgebaut ist, als die nur aus den Kohlenstoffverbindungen abgeleitete Theorie von der Valenz als Einzelkraft.

Zürich, Dezember 1892. Laboratorium von Prof. Hantzsch.

---

[1] Ob die relative Stellung der Koordinationsstellen in Verbindungen NR[illegible] dieselbe bleibt, wie in Molekülen $(NR_4)X$, mufs noch eingehender, als bisher untersucht werden.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalicher Grundlage, von G. JAUMANN. (*Monatsh. f. Chem.* **13,** 523—566.)

Verfasser versucht, eine rein induktive chemische Theorie aufzustellen, die nicht von bestimmten Vorstellungen über die Konstitution der Materie oder über die Natur des betrachteten Vorganges ausgeht. Er ist zur Erklärung der stöchiometrischen Erscheinungen bestrebt, dieselben lediglich in Beziehung zu allen jenen physikalischen Sätzen zu bringen, welche die Verteilung gleichartiger Zustandsänderungen auf mehrere aufeinander wirkende Körper bestimmen; JAUMANN sucht sich in dieser Weise von allen atomistischen Vorstellungen unabhängig zu machen. Ob nun alle beobachteten Erscheinungen, wie z. B. die vollständige Dissoziation des Salmiaks bei hoher Temperatur, sich durch die neue Theorie erklären lassen, ist vielleicht fraglich. *Moraht.*

Über die Gesetze von der Ausdehnung der Gase bei konstantem Drucke, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* **115,** 771—775.)

Beobachtungen über die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten der Gase einerseits bei steigender Temperatur unter gleichbleibendem Drucke, andererseits unter wachsendem Drucke bei gleicher Temperatur. *Rosenheim.*

Über eine Eigenschaft der Verdampfungswärme, von G. BAKKER. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10,** 558—562.)

MATHIAS war zu dem Resultate gelangt, dafs bei CO_2 und N_2O die Tangente an die Kurve, welche die Verdampfungswärme als Funktion der Temperatur darstellt, bei der kritischen Temperatur senkrecht steht zur Temperaturachse. Verfasser behauptet nun, dafs dies eine allgemeine Eigenschaft der Verdampfungswärme verflüssigter Gase sei. *Hofmann.*

Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Boracits von der Temperatur, von K. KRÖKER. (*Jahrb. Min.* 1892, **2**, 125—138.)

Hofmann.

Über die spezifische Wärme von Salzsoolen verschiedenen spezifischen Gewichts, von HANS v. STROMBECK. (*Journ. Franklin Inst.* **134**, 154—164.)

Moraht.

Zur Kenntnis der elektromotorischen Kräfte galvanischer Kombinationen, von W. HITTORF. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 593—620.)

Die bisher bekannten Elektrolyte sind exothermische Verbindungen. Verfasser weist nun nach, dafs, wie zu erwarten, die salzartigen Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure Elektrolyte sind. Das Stickstoffammonium giebt bei

der Elektrolyse an der Anode von Platin gewöhnlichen Stickstoff und an de Kathode Wasserstoff neben freiem, im Wasser gelöst bleibenden Ammoniak Weitere Versuche zeigten, dafs die Verbindung von N_3 mit NH_4 nur durcl Zufuhr von Energie in ihren Jonen zerlegbar ist. Die sich anschliefsendei Untersuchungen über Okklusion an den Elektroden etc. können hier nicht referier werden. *Hofmann.*

Beiträge zur experimentellen Bestimmung von Überführungszahlen i Salzlösungen, von Willy Bein. (*Pogg. Ann.* **46**, 29—70.)

Die Resultate stimmen mit denen überein, welche Nernst und Loeb erhaltei haben. *Hofmann.*

Zur Stöchiometrie der Lösungen, von G. Jäger. (*Monatsh. f. Chem.* **1**[illegible] 483—497.) *Hofmann.*

Das Verhalten der Molekularverbindungen bei der Auflösung, vo G. Bodländer. (*Zeitschr. physik. Chem.* **9**, 730—743.)

Erhitzt man AgCl mit einer mindestens 8.5%igen Lösung von NH_3, scheiden sich beim Abkühlen farblose durchsichtige Krystalle ab von [illegible] Zusammensetzung $2AgCl.3NH_3$. Da die Löslichkeit des AgCl in einer wässeri[illegible] NH_3 Lösung bis zu einem bestimmten Punkte rasch zunimmt mit dem Gehalte NH_3, und da eine solche Lösung mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung Pb[illegible] mit Schwefelammonium Ag_2S fallen läfst, so mufs dieselbe freie Cl. und Ag-Jo[illegible] enthalten, d. h. elektrolytisch dissociiert sein. Dieser Schlufs wird du[illegible] Gefrierpunktsbestimmungen bestätigt. *Hofmann.*

Kritischer Koeffizient und Bestimmung des Molekulargewichts bei kritischen Punkt, von P. A. Guye. (*Arch. sc. phys. nat. Genève* [3] **2**[illegible] 605—622.) *Hofmann.*

Der Einflufs der Konzentration der Jonen auf die Farbenintensität wässeriger Salzlösungen, von C. E. Linebarger. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **44**, 416—418.)

Die Farbenintensität wässeriger Lösungen gefärbter Salze hängt nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Anzahl der freien Jonen ab. Erhöht man letztere durch Erwärmen, so färbt sich z. B. eine Lösung von mekonsaurem Eisen, von Goldtribromid, rotem Cernitrat, Kaliumdichromat, Ferrocyankalium und grünem Molybdänchlorid dunkler. *Moraht.*

Die Farben und Absorptionsspektren dünner metallischer Blättchen und glühender Metalldämpfe, nebst einigen Beobachtungen über elektrische Flüchtigkeit, von William L. Dudley. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 185—190.)

Die Farben wechseln etwas mit der Dicke der Blättchen, doch zeigt jedes Metall eine ganz charakteristische Farbe. *Moraht.*

Über das Drehungsvermögen von Lösungen, von G. Wyrouboff. (*Compt. rend.* **15**, 832—835.)

Das Drehungsvermögen des Strychnins ist $[\alpha]j = -132^0$, das reinen Sulfate $[\alpha]j = -30^05$. Erklärt wird diese Verminderung dadurch, dafs man annimmt, im Strychnin seien die Atome ungleich um eine Symmetrieebene verteilt, im Sulfa lagere sich der Schwefelsäurerest auf die weniger besetzte Seite und stelle dadurc das Gleichgewicht her. Ist diese Annahme richtig, so mufs bei Einführung eine noch schwereren Atomgruppe, so folgert der Verfasser, sich das Drehungsvermögen noch verringern. Er findet für

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2SO_4H_2 \; 6H_2O[\alpha]j = -27.4$
$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2SeO_4H_2 \; 6H_2O[\alpha]j = -26.9$
$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2SO_4H_2 \; 5H_2O[\alpha]j = -15.6$
$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2SeO_4H_2 \; 5H_2O[\alpha]j = -17.2.$

Ähnliche Erscheinunegn beobachtet er beim Cinchonin und Chinnidin. Er zieht daraus folgende Schlüsse:

„Körper, die geometrisch und optisch isomorph sind, haben ein sehr annähernd gleiches Drehungsvermögen.

Das Drehungsvermögen gelöster Körper, wie dasjenige kristallisierter Körper hängt von der Symmetrie der kristallinischen Struktur ab.

Die kleinsten Teile in Lösungen bewahren noch diese Symmetrie, und da dieselbe nicht allein vom chemischen Molekül, sondern von dem in dasselbe eintretenden Krystallwasser abhängig ist, giebt es in Lösungen keine Dissociation und noch weniger eine Trennung in elektrolytische Elemente, sogenannte Jonen."

Rosenheim.

Anorganische Chemie.

Versuche über eine allgemeine Methode der chemischen Synthese. Experimente. Von Raoul Pictet. (*Compt. rend.* **115**, 814—817.)

Verfasser zeigt durch zahlreiche Versuche, dafs bei sehr niedriger Temperatur jede chemische Reaktion aufhört, und kommt zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei den Temperaturen zwischen —155° und —125° geht überhaupt keine chemische Reaktion vor sich.

2. Sehr empfindliche Reaktionen wie die Einwirkung von Säuren auf Lakmus, vollziehen sich bei niedrigeren Temperaturen als energische Reaktionen, z. B. die zwischen Schwefelsäure und metallischem Natrium.

3. Bei jeder chemischen Reaktion kann man zwei Phasen unterscheiden, entsprechend den Temperaturen, mit denen man arbeitet: *A.* Die langsame Reaktion, die sich unterhalb einer, den reagierenden Körpern eigentümlichen Grenztemperatur vollzieht; sie tritt unter der Einwirkung des elektrischen Funkens, oder auch von selbst ein. *B.* Die Massenreaktion, bei der die Temperaturerhöhung der reagierenden Teile den benachbarten Partikeln hinlänglich Wärme zuführt, um sie auch zur Reaktion zu bringen. — Um die „langsame Reaktion" zu erhalten, mufs man meist die durch die Reaktion entstandene Ausstrahlungswärme beseitigen, sonst erhält man alsbald die Massenreaktion.

4. Der elektrische Funke ist das beste Mittel, die „langsame Reaktion" zu erhalten.

5. Jede chemische Reaktion beginnt mit einer Periode negativer Energie, d. h. man mufs von aufsen Energie zuführen, um eine Verbindung zu ermöglichen.

(Die Arbeit erscheint ausführlich in den *Arch. de Genève.* **28.**)

Rosenheim.

Die Oxydation des Stickstoffes durch elektrische Funken, von F. v. Lepel. (*Pogg. Ann.* **46**, 319—322.)

Auf Grund diesbezüglicher Untersuchungen glaubt der Verfasser, dafs die künstliche Darstellung von Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft mit Hülfe elektrischer Entladungen sich technisch wird durchführen lassen. *Hofmann.*

Über die Zusammensetzung des flüssigen Ammoniaks des Handels und die industrielle Darstellung flüssigen Ammoniaks von thatsächlich 99.995%, von HANS V. STROMBECK. (*Journ. Franklin Inst.* **134**, 58—64, ferner **134**, 164—166.) *Moraht.*

Die Bildung von Trithionat durch die Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von Sulfit und Thiosulfat, von W. SPRING. (*Chem. News*, **65**, 247.) *Hofmann.*

Über das Molekulargewicht von Natriumammonium und Kaliumammonium, von A. JOANNIS. (*Compt rend.* **115**, 820—823.)

Verfasser bestimmt das Molekulargewicht des Kaliumammoniums und Natriumammoniums nach der RAOULTschen Methode, indem er sowohl die Tension der Lösungen der Körper in verflüssigtem Ammoniak, wie die Gefrierpunktserniedrigung derselben Lösungen mifst. Vorher stellt er die Tensionskonstante für flüssiges Ammoniak, die RAOULT als $k = 1.04$ bestimmt hat, mit Hülfe einer Lösung von Naphtalin in flüssigem Ammoniak fest und findet für die Formel

$$k = \frac{f - f^1}{f} \times \frac{n + n^1}{n}$$

(f = Tension des Lösungsmittels, f^1 = Tension der Lösung, n = Anzahl der Molekel des gelösten Körpers, n^1 = Anzahl der Molekel des Lösungsmittels) $K = 1.11$[illegible]

Die Molekulargewichtsbestimmung des Natriumammoniums ist sowohl dur[illegible] Bestimmung der Tension wie der Gefrierpunktserniederigung ausgeführt, währe[illegible] beim Kaliumammonium nur die letztere Methode anwendbar ist, da der Kör[illegible] sich bei der Temperatur von 0°, die bei der Tensionsbestimmung angewen[illegible] werden mufs, schnell zersetzt.

Die Körper erwiesen sich als NH_6Na_2, bez. NH_6K_2; sie haben also die Struk[illegible] $NaH_3N—NH_3Na$, bez. $KH_3N—NH_3K$, ein Resultat, das von dem früherer Autor[illegible] abweichen soll. (Schon WEYL nimmt ein Doppelmolekül $(KNH_3)_2$ an. [*Po*[illegible] *Ann.* **121**, 601; **123**, 325.] Der Refer.) *Rosenheim.*

Neubestimmung des Atomgewichts des Kadmiums, von H. N. MORSE u[nd] H. C. JONES. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 261—273.)

Sechsmal destilliertes, ganz reines Kadmium wurde in Salpetersäure gel[ö]st und das Nitrat durch Glühen in Oxyd verwandelt. Aus den erhaltenen Dat[e]n berechnet sich Cd = 112.0706 (O = 16) oder = 111.7904 (O = 15.96). Fern[er] wurde ganz reines Kadmiumoxalat durch Erhitzen, Lösen des Rückstandes [i]n Salpetersäure und Glühen in Oxyd übergeführt. Aus den gewonnenen Dat[e]n berechnet sich für O = 16 und C = 12.001 Cd = 112.025, für O = 16 u[n]d C = 12.003 Cd = 112.032, für O = 15.96 und C = 11.971 Cd = 111.745, f[ü]r O = 15.96 und C = 11.973 Cd = 111.752. *Moraht.*

Studien über die Erden der Cerium- und Yttriumgruppe, von A. BETTENDORFF. (*Lieb. Ann.* **270**, 376—383.)

Als Ausgangsmaterial diente eine Terbin- und Gadolinerde, welche au[s] Orthiten von Strömsböë und von Hitteröë stammte. (*Lieb. Ann.* **263**, 164.) Dieses Gemisch wurde durch fraktionierte Fällungen der Nitrate mit verdünnte[m] Ammoniak in schwächer basische Erde (gröfstenteils Terbinerde nach dem Verfasser) und in die stärker basische Gadolinerde getrennt. Die der letzteren anhaftende Samarerde erwies sich beim weiteren Fraktionieren mit verdünntem NH_3 als

schwächer basisch (gegenüber der Gadolinerde) und wurde schliefslich aus der konzentrierten Nitratlösung mit K_2SO_4 abgeschieden. (*Lieb. Ann.* **268**, 165). Die Einheit und Reinheit der so erhaltenen Gadolinerde folgert der Verfasser daraus, dafs drei durch Fällen mit K_2SO_4 erhaltene Fraktionen mit grofser Übereinstimmung $R^{III} = 156.33$ ergaben, sowie aus der gleichen Löslichkeit dieser Fraktionen und endlich daraus, dafs eine partielle Fällung mit verdünntem NH_3 dasselbe Äquivalent ergab. Es folgt eine eingehende Beschreibung des Kathodoluminescenzspektrums. Ein Funkenspektrum des Gadoliniumchlorids konnte im Widerspruch mit Lecoq de Boisbaudrans Angaben nicht erhalten werden. *Hofmann.*

Über einige krystallisierte Natriumtitanate, von H. Cormimboeuf. (*Compt. rend.* **15**, 823—825.)

Verfasser erhält aus Schmelzen von neutralem Natriumwolframat, Soda und Titansäure in wechselnden Verhältnissen bei 800° die gut krystallisierenden Körper $2Na_2O\,3TiO_2$, $Na_2O\,2TiO_2$ und $Na_2O\,3TiO_2$. *Rosenheim.*

Kryoskopisches Verhalten der wässerigen Lösungen des violetten und grünen Chromchlorids, von G. Marchetti. (*Rend. Ac. L.* [5] **1**, 215—217) nach *Chem. Cblt.*

Die Koefficienten der Gefrierpunktserniedrigung in Wasser sind für die beiden Chloride nicht gleich, und zwar ist der des violetten Chlorides beträchtlich höher, als der des grünen Chlorids. Die starke molekulare Erniedrigung der beiden Chloride weist auf eine elektrolytische Dissociation, oder auf eine zersetzende Wirkung des Wassers hin. *Hofmann.*

Einige Versuche, die physikalischen Verhältnisse der Metallammoniakverbindungen betreffend, von J. Petersen (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 580—592.)

Die sehr zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen mittelst der Gefrierpunktsmethode sowohl als auch durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergeben das allgemeine Resultat, dafs die Metallammoniakverbindungen in der Regel nur ein Atom Cr^{III}, Co^{III}, Rh^{III} und Pt^{II} im Molekül enthalten. *Hofmann.*

Über Kupfersulfite, von Spencer B. Newbury. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 232—238.)

Aus der grünen Lösung von Kupferoxyd in wässeriger schwefliger Säure scheidet sich in der Wärme oder beim Stehen das rote krystallinische Salz $CuSO_3.Cu_2SO_3+2H_2O$ aus; es entsteht ferner beim Einleiten von SO_2 in Kupfersulfatlösung bei Gegenwart von Kupferblech. Beim Einleiten von SO_2 in suspendiertes Kupferhydroxyd in der Kälte erhält man, ohne dafs Reduktion erfolgt, eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher man kein krystallisiertes Cuprisulfit gewinnen kann. Beim Durchleiten von Luft durch diese Lösung scheidet sich unter vorübergehender Schwarzfärbung basisches Sulfit $3CuO.2SO_2+1^1/_2H_2O$ als gelber, säurelöslicher Niederschlag ab; derselbe entsteht auch durch Eingiefsen der grünen Lösung in Alkohol. Er zersetzt sich beim Kochen in Kupfersulfat und braunes Cuprosulfit, das bei weiterem Kochen zu SO_2 und Cu_2O zerfällt. Ähnlich in Konstitution und Verhalten ist der Azurit $3CuO.2CO_2+H_2O$. *Moraht.*

Über das Verhalten allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom, von A. Oberbeck. (*Pogg. Ann.* **46**, 265—280.)

Alle Wirkungen, welche das allotrope Silber dem gewöhnlichen nähern, erhöhen dessen Leitfähigkeit. *Hofmann.*

Analytische und Angewandte Chemie.

Quantitative Bestimmung des Rubidiums mittelst des Spektroskops, von F. A. Gooch und J. J. Phinney. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **44**,392—400.)

Wie Kalium (*diese Zeitschr.* **3**, 235, Ref.) lassen sich auch geringe Mengen von Rubidium, und zwar bis 0,00005 mgr RbCl, spektroskopisch erkennen. Durch Erzeugung gleich heller, blauer Rubidiumlinien aus der zu untersuchenden und einer Normal-Rubidium-Lösung läfst sich dieses Element auch neben Natrium und Kalium quantitativ bestimmen. *Moraht.*

Eine Methode zur Bestimmung des Baryums in Gegenwart von Calcium und Magnesium, von F. W. Mar. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **43**, 521—525) nach *Chem. Centralbl.*

Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit des Chlorbaryums in einer Mischung von 5 Vol. konzentrierter Salzsäure und 1 Vol. Äther. *Hofmann.*

Veränderungen am Marschschen Apparate, von D. Vitali. (*L'Orosi* **15**, 145—156) nach *Chem. Centralbl.*

Das Entwickelungsgefäfs steht durch eine mittelst eines Hahnes verschliefsbare Glasröhre in Verbindung mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat, wodurch das Ende der Reaktion sich erkennen läfst. Die sonst gebräuchliche, mehrfach verjüngte Glasröhre ist durch eine 50 cm lange und 4 mm weite Röhre ersetzt, die, in einem eisernen Rohre eingeschlossen, mit einem Linienbrenner erhitzt wird. Das Lumen dieser Glasröhre wird gröfstenteils durch einen Glasstab ausgefüllt. Das dem Entwickelungsapparat abgekehrte Ende der Röhre ist ausgezogen und mündet, nachdem es mittelst einer Umbiegung durch eine Wasserkühlung gegangen, in ein Gefäfs, welches Silbernitratlösung enthält. Zur Gasentwickelung dienen reine Salzsäure (1.17 sp. G.) und reines Zink, welches aus reinem Carbonat durch Glühen mit Kohle erhalten wird. Die Prüfung des letzteren geschieht mittelst ammoniakalischer Silberlösung. Als Trockenmittel wird Chlorcalcium verwendet. *Hofmann.*

Die Nutzbarmachung des elektrischen Lichtstromes zur quantitativen chemischen Analyse, von Joseph S. Stillwell und Peter T. Austen. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 129—140.)

Die Vorteile bei der Anwendung eines Stromes aus dem elektrischen Lichtdraht und der Benutzung von Glühlampen als Widerstand bei der quantitativen Elektrolyse sind kurz folgende: 1. Der Strom ist leicht zugänglich, braucht keine Aufsicht und erfordert keine Mühe beim Ingangsetzen. — 2. Jeder Strom läfst sich durch Benutzung von Lampen erhalten von 75 Ampères an bis hinab zum hundertstel Kubikcentimeter und noch weniger, wenn erforderlich. — 3. Die Kosten des Ansetzens und Unterhaltens sind gering. — 4. Glühlampen bieten ein bequemes und passendes Mittel zur Kontrolle des Stromes dar, denn sie sind dem Einflufs von Dämpfen, Wärme und Spritzen, welche Rheostaten und andere Metallapparate beschädigen, nicht unterworfen. — 5. Der Strom ist zuverlässig und kann nach dem Ansetzen sicher sich selbst überlassen bleiben, ohne dafs Schwächerwerden oder Aufhören eintritt, so dafs man die Nacht zur Analyse benutzen kann. *Moraht.*

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von Fr. Rüdorff. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 695—699.)

Fortsetzung der früheren Versuche (vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 470, Ref.), Angaben über die nach Rüdorff zweckmäfsigste Methode, auf elektrolytischem

Wege Gold und Platin zu fällen und Kupfer von Silber, Quecksilber, Cadmium und Nickel zu trennen. Vergl. Bemerkungen hierzu von A. CLASSEN, *Diese Zeitschr.* **2**, 211—219. *Rosenheim.*

Über die Abscheidung von Niederschlägen an der Grenze von Elektrolyten, von G. KÜMMELL. (*Pogg. Ann.* **46**, 99—112.)

Durchgang gelöster Substanzen durch Mineralfilter und Kapillarröhren, von C. CHABRIÉ. (*Compt. rend.* **115**, 57—60.)

Reagensrohr zur Hervorrufung von Zonenreaktionen, von E. BESEMFELDER. (*Journ. Gas. Wasser* **35**, 116—119.) *Hofmann.*

Platinpyrometer, von L. CALLENDAR. (*Stahl u. Eisen* **12**, 606—607) nach *Chem. Centralbl.*

Das SIEMENSsche Pyrometer wird dahin modifiziert, dafs ein doppelter Platindraht um eine dünne Glimmerplatte gewickelt und statt des eisernen Umhüllungsrohres ein solches von Porzellan gewählt wird. *Hofmann.*

Eine neue Pipette für Gasabsorptionen, von AUGUSTUS H. GILL. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 231.)

Die einfache HEMPELsche Bürette, verbunden mit einer Gummiblase, wie am ORSAT-Apparat. *Moraht.*

Ein Universal-Gasvolumeter, von G LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 677—680.)

Verbesserung seines Gasvolumeters: Becherhahnverschlufs für das Reduktionsrohr, Umgestaltung des Niveaurohres und ein Universalstativ, auf dem alle Apparate vereinigt sind. *Rosenheim.*

Neuer Schüttelapparat für Laboratorien, von L. SPIEGELBERG. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 669—670.) *Rosenheim.*

Über einen Bleigehalt der Glaswolle, von L. BLUM. (*Zeitschr. anal. Chem.* **31**, 292.) *Hofmann.*

Bemerkungen über Eisen im Beinschwarz, von BRUNO TERNE. (*Journ. Franklin Inst.* **133**, 291—296.) *Moraht.*

Zur Bestimmung des Gesamt-Kohlenstoffs im Eisen auf gasvolumetrischem Wege ohne Anwendung der elektrischen Verbrennung, von C. REINHARDT. (*Stahl u. Eisen* **12**, 1040—1041.)

Modifikation des früher (*Stahl u. Eisen* **12**, 647—648) angegebenen Apparates. (Vergl. *diese Zeitschr.* **2**, 275.) *Rosenheim.*

Zur Bestimmung von Mangan im Eisen, von M. A. v. REIS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 604—607, 672—674.)

Ausarbeitung einer technisch anwendbaren, schnellen und genauen Manganbestimmung in verschiedenen Eisensorten. Dieselbe bietet theoretisch nichts neues — sie beruht auf der bekannten Titration von Manganchlorür mit Permanganat nach Ausfällung des Eisens durch Zinkoxydmilch — giebt aber zahlreiche für die technische Analyse wertvolle Vorschriften und Handgriffe an. *Rosenheim.*

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Silber und Gold in unedlen Metallen u. s. w., von CABELL WHITEHEAD. (*Journ. Franklin Inst.* **133**, 470—474.)

Die abgewogene Substanz wird in Salpetersäure gelöst, verdünnt, mit 50 g Bleiacetat, dann mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach dem Absitzen filtriert. Der Niederschlag wird mit Blei verschlackt und die Schlacke

abgetrieben, wobei das Gold zurückbleibt. Das Filtrat wird mit Bromnatrium ausgefällt, der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit der dreifachen Menge Soda und etwas Mehl vermischt, mit Boraxglas bedeckt und geschmolzen und die Schmelze bei niedriger Temperatur abgetrieben. *Moraht.*

Die Einwirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene Bleisorten, von G. LUNGE und ERNST SCHMIDT (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 642—652, 663—671.)

Die zahlreichen interessanten Einzelheiten und Versuchsanordnungen dieser für die Schwefelsäureindustrie aufserordentlich wichtigen Arbeit müssen im Original oder ausführlicher in der Inaugural-Dissertation von E. SCHMIDT (bei M. Werner Riehm in Basel) eingesehen werden. Hier seien nur die Hauptergebnisse angeführt.

1. Für die meisten Fälle ist in der Schwefelsäurefabrikation das reinste Weichblei das tauglichste Material zur Konstruktion von Apparaten. Es wird von verdünnter und konzentrierter, reiner und nitroser Säure weniger als alle anderen Bleisorten angegriffen, wenigstens bei Temperaturen oberhalb der gewöhnlichen bis zu 200°.

2. Ein Zusatz von ganz wenig Antimon (0,2%) ist nicht, oder nicht erheblich schädlich; in der Kälte ist solches Blei sogar in manchen Fällen widerstandsfähiger als antimonfreies. Bei höherem Antimongehalt jedoch wird das Blei viel stärker als Weichblei angegriffen und der Unterschied steigert sich enorm bei Erhöhung der Temperatur. Für Apparate, welche der Erhitzung über gewöhnliche Temperatur ausgesetzt sind, wie für Konzentrationspfannen, ist antimonhaltiges Blei durchaus zu verwerfen, während seine Verwendung dort, wo kalte Säure in hermetisch verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden soll, wo die Unterdrückung der bei Weichblei auftretenden Gasentwickelung anzustreben ist, also bei Transportbehältern, anzuempfehlen ist.

3. Kupfer läfst sich mit Blei nicht in gröfseren Mengen homogen legieren (im Maximum 0.2% Cu). Ein Kupfergehalt von erheblich unter 0.1% hat wenig nützlichen oder schädlichen Einflufs auf die Haltbarkeit des Bleies gegen Schwefelsäure in der Kälte; ebenso ein Gehalt bis 0.2% in der Wärme bis 100°. Bei 200° wird 0.1—0.2% Cu enthaltendes Blei etwas, aber in nur sehr geringem Mafse widerstandsfähiger als Weichblei. Dagegen ist der Kupfergehalt von grofsem Einflufs, wenn das Blei (vermutlich durch einen Wismutgehalt) die Eigenschaft der plötzlichen Zerstörung durch Schwefelsäure weit unter der dafür normalen Temperatur (260°) erhalten hat; dann vermag ein Zusatz von 0.1—0.2% Cu ihm diese schädliche Eigenschaft zu nehmen. Oberhalb 200° wirkt ein solcher Kupfergehalt stark schützend.

4. Der Gehalt des Bleies an Sauerstoff ist stets sehr unbedeutend und steht in keiner Beziehung zu seiner Angreifbarkeit durch Schwefelsäure. (Vergl. *Diese Zeitschr.* **2,** 451—460.)

5. Die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Bleisorten auftretende Gasentwickelung steht in keinem Verhältnis zu der wirklichen Abnutzung. Weichblei entwickelt mehr Gas, als das viel stärker angegriffene Hartblei.

6. Der Angriff der Schwefelsäure auf Blei steigt mit der Konzentration langsam bis zu 96% Säure, dann äufserst schnell. 99% Säure darf nicht in Bleigefäfsen behandelt werden, noch weniger rauchende Säure.

7. Salpetersäure von 1.37—1.42 spez. Gew. greift Blei in der Kälte wenig an. Gemische von starker Schwefel- und Salpetersäure haben eine äufserst geringe Einwirkung.

8. Nitrose Schwefelsäure greift in konzentriertem Zustande alle Bleisorten stärker an als reine Schwefelsäure. Am wenigsten wird das Blei angegriffen bei einer Temperatur 65—70° von einer Säure von 1.60 und 1.50 spez. Gew., also in den Grenzen, die bei richtigem Kammerbetriebe ohnehin einzuhalten sind.

Rosenheim.

Pyrite als Material zur Schwefelsäure-Industrie, von Wm. H. Adams. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 142—150.)

Fortsetzung. Vgl. *Diese Zeitschr.* **3**, 240, Ref., sowie J. H. Kelley. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 194—195.) *Moraht.*

Über das Natriumsuperoxyd und seine Anwendung in der Bleicherei, von Prud'homme. (*Mon. scient.* [4], **6**, 495—496.)

Neue Methoden zur raschen Bestimmung der Alkalinität der Hypochloride, wie Eau de Javel etc., von N. Blattner. (*Chem.-Zt.* **16**, 385—386.)

Über die Fabrikation von Portlandcement aus Sodarückständen, die nach dem Prozefs von Chance zur Wiedergewinnung von Schwefel behandelt worden sind, von Ch. Spackmann. (*Journ. chem. soc.* **11**, 497—501.) *Hofmann.*

Chromgrünherstellung durch Abbrennen, von Lascelles Scott's. (*Bair. Ind. Gew.* **24**, 280) nach *Chem. Centralbl.*

48 Teile $K_2Cr_2O_7$, 7 Teile $AlCl_3$, 9 Teile Schiefspulver werden innig gemischt, in Kegelform gebracht und abgebrannt. Der Rückstand hinterläfst nach dem Auskochen Chromoxyd von brillant grüner Farbe. *Hofmann.*

Untersuchungen über die Zuammensetzung der Atmosphäre I. Die in der atmosphärischen Luft enthaltene Kohlensäure, von A. Petermann und J. Graftiau. (*Mémoires Cour. et autres Mem. publiés par l'Acad r. de Belg.* **47**.) nach *Chem. Centralbl.*

Als Mittel sehr zahlreicher Versuche, zu welchen die Luft einem freien Orte, nahe Gemploux, entnommen war, ergab sich der Gehalt von 10000 l Luft zu 2.944 l CO_2 (reduziert). Im Inneren der Stadt entnommene Proben ergaben 3.70 l im Mittel. Aufsergewöhnliche barometrische Depressionen erhöhen den CO_2 Gehalt.

Hofmann.

Mineralogie und Krystallographie.

Über die Formel der Turmaline, von A. Kenngott. (*Jahrb. Min.* 1892, **2**, 44—57.)

Verfasser gelangt zu dem Resultate, dafs die Turmaline eine Reihe von Silikaten bilden, in denen, wenn man die Substanzen Al_2O_3, B_2O_3, Fe_2O_3 und Mn_2O_3 unter R_2O_3, die Substanzen MgO, CaO, FeO und MnO unter RO und die Substanzen H_2O, Na_2O, K_2O und Li_2O unter R_2O zusammenfafst, zwei Silikate A und B als wechselnde isomorphe in verschiedenen Mengenverhältnissen enthalten sind. Für das Silikat A wird die Formel: $3R_2O.SiO_2 + 5(R_2O_3.SiO_2)$ und für B die Formel: $2(3RO.SiO_2) + R_2O_3.SiO_2$ berechnet. *Hofmann.*

Zusammensetzung des Turmalins von Kuhrau, von F. Katzer (*Tschermaks min. petrgr. Mitteil.* **12**, 420—422.)

Die Analyse ergab:

SiO^2	36.28 %	CaO	0.92
Al_2O_3	31.59	MgO	2.60
B_2O_3	8.76	Na_2O	1.28
FeO	7.25	K_2O	0.41
Fe_2O_3	6.79	F	0.59
MnO	1.41	H_2O	2.51

Hofmann.

Mitteilungen aus dem mineralogischen Museum der Universität Bonn V., von H. Laspeyres und K. Busz. (*Zeitschr. Kryst.* **20**, 529—565.)

Danach verhält sich der Beyrichit zum Millerit, wie der Augit zum Uralit. Der Beyrichit ist das Muttermineral, aus welchem aller Millerit ohne stoffliche Umänderung durch Umlagerung der Moleküle entstanden ist. Beide Mineralien haben nämlich dieselbe Krystallform und die gleiche emp.-chem. Zusammensetzung, aber verschiedene physikalische Eigenschaften. *Hofmann.*

Mineralogische Beiträge No. 54, von F. A. Genth; **mit krystallographischen Notizen,** von S. L. Penfield. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] **44**, 381—389.)

Chemische und krystallographische Untersuchung einiger Specialitäten von Aguilarit, Metacinnabarit, Löllingit, Rutil, Quarz, Danalith, Vitrium-Calcium-Fluorid, Zirkon (Cyrtolith), Lepidolith und Fuchsit. *Moraht.*

Albit, Analcim, Natrolith, Prehnit und Kalkspath, Verwitterungsprodukte eines Diabases von Friedensdorf bei Marburg, von R. Brauns. (*Jahrb. Min.* 1892, **2**, 1—24.)

Die Arbeit enthält chemisch-mineralogische Erörterungen über die Entstehung obiger Verwitterungsprodukte, welche sich nicht im Auszug geben lassen.

Hofmann.

Notiz über den Meteoriten von Farmington, Washington County, Kansas, von H. L. Preston. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3], **44**, 400—401.)

Beschreibung des Meteoriten vom Mt. Joy, von Edwin E. Howell. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3], **44**, 415—416.) *Moraht.*

Chemische Untersuchung des Ljungby-Meteoriten, von O. Nordenskiöld. (*Jahrb. Min.* 1892. **1**, 138—140.)

Aus den analytischen Daten berechnet sich das Verhältnis der Mineralbestandteile wie folgt:

Nickeleisen	11.76 %
Olivin	40.98
Bronzit	38.86
Troilit	6.55
Phosphoreisen	0.55
Chromeisen	0.87
Glühverlust, Kohlenstoff und lösliche Salze	0.52
	100,09 %.



Derselbe gehört demnach zu der von A. E. Nordenskiöld aufgestellten Gruppe der Hefsleite. *Hofmann.*

Notiz über eine neue krystallinische Eisen-Nickel-Legierung, von DAVID H. BROWNE. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 150—152.)

Eine solche wurde kürzlich in Sudbury, Ontario, als glänzende, zinnweifse Krystalle in Form rechtwinkliger gleichschenkliger Dreiecke, sowie in Zwillingen gefunden. Ihre Analyse ergab 4.9—3.6% Cu, 43.3—44.0% Fe und 52.1—52.4% Ni. Da das Kupfer nur äufserlich anhaftete, entspricht das Mineral der Formel Ni_8Fe_8.

Moraht.

Über eine zufällige Bildung von Pseudobrookit, Hämatit und Anhydrit als Sublimationsprodukte und über die systematische Stellung des ersteren, von B. DOSS. (*Zeitschr. Kryst.* **20**, 566—588.)

Es wurde die Bildung obiger Mineralien auf den Chamottesteinen eines Sulfatofens beobachtet *Hofmann.*

Über das Schmelzen von Calciumcarbonat, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* **115**, 817—820.)

Verfasser kontroliert die von J. HALL Ende des vorigen Jahrhunderts angestellten Versuche, durch Schmelzen von Calciumcarbonat unter hohem Drucke künstlichen Marmor zu erhalten, da spätere Autoren nicht dieselben Resultate erhalten konnten. Er benutzt zu seinen Versuchen den zur Darstellung künstlichen Feldspathes früher angewandten Apparat (*Compt. rend.* **118**, 370) und kommt zu denselben Ergebnissen wie HALL: die Struktur des unter Druck geschmolzenen Calciumcarbonates ist vollständig die des natürlichen Marmors. *Rosenheim.*

Über die Darstellung von schwarzem Granat und von Titanit (Sphen), von L. MICHEL. (*Compt. rend.* **115**, 830—832.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Titaneisen in der Rotglühhitze erhielt Verfasser bei langsamem Erkalten einer Schmelze von 10 Teilen Titaneisen, 10 Teilen Schwefelcalcium, 8 Teilen Silicium, 2 Teilen Kohle nach fünfstündigem Erhitzen auf ungefähr 1200° in der Flufsmasse wohl ausgebildete Krystalle von schwarzem Granat, Titanit und Eisensubsulfür Fe_4S_3, der neuerdings von A. GAUTIER und HALLOPEAU (*Compt. rend.* **108**, 806) entdeckten Verbindung. Die Analysen der künstlichen Mineralien ergeben Resultate, die denen der natürlichen Produkte ganz entsprechen. *Rosenheim.*

Salzvorkommen in Süd-Persien, von HANS WINKLEHNER. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1892], 579—583.) *Rosenheim.*

Die Zusammensetzung des Meliliths, von G. BODLÄNDER. (*Jahrb. Min.* [1893], **1**, 15—22.)

Bemerkungen über einige Mineralien aus dem Fichtelgebirge, von F. v. SANDBERGER. (*Jahrb. Min.* [1892], **2**, 37—43.)

Pseudomorphose von Thenardit nach Glaubersalz, von A. PELIKAN. (*Tschermaks min. petrgr. Mitteil.* **12**, 476—482.)

Über die Krystallform eines neuen triklinen Doppelsalzes, $MnCl_2.KCl.2Aq$ und Deformationen desselben, von O. MÜGGE. (*Jahrb. Min.* [1892], **2**, 91—107.) *Hofmann.*

Beiträge zur Kenntnis des Isormophismus, von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 529—540.)

Der Isomorphismus der Ferrate mit den Sulfaten, Seleniaten etc. wurde für die Kaliumsalze durch die Bildung farbiger Mischungen nachgewiesen. Die Abtrennung der Tellurate von den Sulfaten, Seleniaten etc., welche durch die Mischversuche mit dem grünen Kaliummanganat entdeckt war, wurde bestätigt

durch die Mischversuche mit dem roten Kaliumferrat, während die vermute Zusammengehörigkeit des Tellurs mit den Platinmetallen durch die Mischung d Tellurats mit dem Osmiat des Kaliums eine neue Stütze erhielt. Die Ruthenia gehören weder in die grofse isomorphe Gruppe der Sulfate, Seleniate etc., no in die kleine der Tellurate und Osmiate. *Hofmann.*

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus, von J. W. Retgers. (*Zeitsch physik. Chem.* **10**, 541—550.)

Nachtrag zu *Zeitschr. physik. Chem.* **8**, **24**. *Hofmann.*

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus, von J. W. Retgers. (*Zeitsch physik. Chem.* **10**, 550—557.)

Die Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid lassen sich na dem Verfasser besser in der von Lehmann und ihm (*Zeitschr. physik. Chem.* 396) angenommenen Weise auffassen, als nach Roozeboom (*Zeitschr. physi Chem.* **10**, 145), welcher annimmt, dafs der sich mit dem Salmiak mischen Körper $Fe_2Cl_6 + 7$ Aq sei. *Hofmann.*

Über die Krystallform einiger Lithiumsalze, von H. Traube. (*Jahrb. Mi* [1892], **2**, 58—67.)

1. Wasserfreies Kaliumlithiumsulfat $KLiSO_4$. An diesem hexagonal krystal sierenden Salze hatte Wulff (*Zeitschr. Kryst.* **17**, 595) Cirkularpolarisation z beobachten geglaubt und daher die Krystallform der trapezoedrischen Tetartoedr zugewiesen. Die Beobachtungen des Verfassers sind damit unvereinbar. Na ihm sind die scheinbar einfachen hexagonal-holoedrischen Krystalle als Zwilling hexagonaler hemimorph-hemiedrischer Individuen nach der Basis aufzufassen.

2. Wasserfreies Natriumlithiumsulfat $NaLiSO_4$. Die Doppelbrechung ist positi Die Krystalle bestehen aus rhomboedrisch-hemimorphen Individuen mit Zwilling bildung nach der Basis.

3. $Li_2SO_4 + H_2O$. Die Krystalle sind monoklin hemimorph. *Hofmann.*

Notiz über Krystalle von metallischem Kadmium, von George H. Williams (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 273—276.)

Die Messung kleiner holoedrisch-hexagonaler Kadmiumkrystalle ergab Wer sehr ähnlich dem früher für Magnesium gefundenen Achsenverhältnis. *Moraht.*

———

Die Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloide in Jodmethylen.

Von

J. W. Retgers.

In einer früheren Mitteilung in *dieser Zeitschrift*[1] machte ich auf das merkwürdige lösende Vermögen des Methylenjodids (CH_2J_2) für Quecksilberjodid (HgJ_2), welches sich besonders in der Wärme sehr stark offenbart, aufmerksam.

Es war dies für mich eine Veranlassung, auch die Löslichkeit anderer Metalljodide in dieser wichtigen organischen Flüssigkeit zu untersuchen. Es mögen hier die Resultate dieser Untersuchungen mitgeteilt werden.

Zinnjodid (SnJ_4) löst sich sehr reichlich in Jodmethylen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Wärme. Es resultiert eine schwarze, fast vollkommen undurchsichtige Flüssigkeit, welche jedoch in dünneren Schichten eine dunkelbraune Farbe zeigt. Die Löslichkeitsbestimmung ergab folgendes:

0.542 g bei 10° C. mit SnJ_4 gesättigtes Jodmethylen hinterliefsen beim Verdampfen einen Rückstand von 0.101 g Zinnjodid. Es sind also 100 Gewichtsteile Jodmethylen bei 10° C. im stande, 22.9 Gewichtsteile Zinnjodid zu lösen.

Das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit, welche ungeachtet ihres Reichtums an Zinnjodid ziemlich leichtflüssig ist, ist natürlich wegen des hohen spezifischen Gewichtes des SnJ_4 (4.70) höher als die des reinen CH_2J_2. Sie betrug bei 10° C. 3.481, während reines CH_2J_2 bei dieser Temperatur nur eine Dichte von 3.338 besitzt.

Bei höheren Temperaturen löste sich bedeutend mehr Zinnjodid in Jodmethylen, so dafs auch hier, wie beim Quecksilberjodid, die Löslichkeit rasch steigt. — Beim Abkühlen krystallisiert jedoch das Zinnjodid wiederum aus.

Betrachtet man diese Krystalle des SnJ_4 unter dem Mikroskop, so zeigen sie sich als braune, stark lichtbrechende Oktaeder und Kubo-oktaeder, welche auch zwischen gekreuzten Nicols vollkommen isotrop sind und also dem regulären System angehören.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 252—254.

Arsenjodid (AsJ_3) löst sich ebenfalls sehr leicht in Jo methylen. Die Lösung ist dunkelrot und in dickeren Schicht schwarz und vollkommen undurchsichtig. Es ist diese dunkle Far der Lösung sehr merkwürdig, weil AsJ_3 selbst gelb ist.

1.010 g mit AsJ_3 bei 12° C. gesättigtes CH_2J_2 liefsen beim vorsichti Verdampfen des Lösungsmittels[1] einen Rückstand von 0.151 g Jodarsen. Es lö also bei 12° C. 100 Gewichtsteile Jodmethylen 17.4 Gewichtsteile AsJ_3.

Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist natürlich du das gelöste AsJ_3 (spez. Gew. = 4.39) gestiegen. Es betrug Dichte der bei 12° C. gesättigten Lösung 3.449.

Bei höherer Temperatur löst sich viel mehr Jodarsen in Jo methylen. — Die beim Abkühlen sich abscheidenden Kryställchen v AsJ_3 bilden, unter dem Mikroskop betrachtet, braun-gelbe Rhomboed und hexagonale Tafeln, die ungemein scharf ausgebildet sind ur sich durch ihren starken Relief, eine Folge des grofsen Lich brechungsvermögens, unterscheiden. Bei auffallendem Licht besitze sie Diamantglanz. — Die bei durchfallendem Licht braun-gelbe Farb geht bei auffallendem in eine orange-rote über, besonders wenn da Krystallpulver fein ist.

Antimonjodid (SbJ_3) löst sich ebenfalls in Jodmethylen, jedo nicht so reichlich wie Jodarsen. Die Flüssigkeit ist wiederu schwarz und undurchsichtig, jedoch in dünneren Schichten dunk weinrot.

1.072 g bei 12° C. mit SbJ_3 gesättigtes Jodmethylen hinterliefsen beim V dampfen einen Rückstand von 0.109 g SbJ_3. — Es lösen also 100 Gewich teile Jodmethylen bei 12° C. 11.3 Gewichtsteile Jodantimon.

Das spezifische Gewicht dieser Lösung war wegen der geringe Quantität gelösten SbJ_3, ungeachtet dessen höheren spezifischen G wichtes (4.80), nicht viel gröfser als die AsJ_3-Lösung. Es hatte bei 12° C. gesättigte SbJ_3-Lösung eine Dichte von 3.453.

Erwärmt man die Lösung, so ist sie im stande, viel mehr Antimo jodid zu lösen. Es krystallisiert dies in der Kälte wiederum a und bildet scharf umgrenzte braune hexagonale Tafeln, die sehr star Lichtbrechung zeigen.

Wismutjodid (BiJ_3). Die mit dem steigenden Atomgewicht abnehmende Löslichkeit der Trijodide der Arsenreihe in Methyle jodid, welche schon beim SbJ_3 im Vergleich mit AsJ_3 beobacht wurde, tritt beim BiJ_3 noch stärker auf. — Es ist dies schon daran

[1] Das Wegdampfen des Jodmethylens soll bei möglichst gelinder Hitze v genommen werden, weil sonst das Jodarsen selbst verflüchtigt.

erkennen, dafs ungeachtet der Undurchsichtigkeit und der schwarzen Farbe des Jodwismuts die Lösung dieses Körpers in Jodmethylen viel weniger undurchsichtig ist als die des AsJ_3 und SbJ_3, ja sogar schon in dickeren Schichten die dunkel weinrote Farbe zeigt. — Es wurde diese geringe Löslichkeit auch durch die direkte Bestimmung bestätigt.

1.083 g mit BiJ_3 bei 12° C. gesättiges Jodmethylen hinterliefsen beim Verdampfen einen geringen schwarzen, metallglänzenden Rückstand von BiJ_3, welcher nur 1.5 mg betrug. — Es lösen 100 Gewichtsteile Jodmethylen bei 12° C. also nur 0.15 Gewichtsteile Jodwismut.

Das spezifische Gewicht der dunkelroten Flüssigkeit war, der geringen Menge gelösten BiJ_3 entsprechend, ungeachtet dessen hohen spezifischen Gewichtes 5.65, kaum merkbar höher als das des reinen Jodmethylens. Ich konnte nur eine Dichtevermehrung von höchstens 0.002 bei 12° C. konstatieren.

Merkwürdig ist, dafs auch bei höherer Temperatur sich nicht viel mehr des Jodwismuts löst, so dafs auch die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur bei den drei Trijodiden mit dem steigenden Atomgewicht, zusammen mit der Löslichkeit selber, abnimmt.

Das durch Verdampfen des Jodmethylens auskrystallisierte Wismutjodid bildet undurchsichtige, sehr scharfe, hexagonale Täfelchen, die im auffallenden Lichte einen lebhaften Metallglanz zeigen. Nur die dünnsten Stellen sind dunkel braun-violett durchscheinend.

Das spezifische Gewicht des bei gewöhnlicher Temperatur mit den Jodiden des Zinns, Arsens, Antimons und Wismuts gesättigten Jodmethylens betrug also resp.:

Lösung von	SnJ_4	......3.481	bei	10° C.
„	„ AsJ_3	......3.449	„	12° C.
„	„ SbJ_3	......3.453	„	12° C.
„	„ BiJ_3	......3.340	„	12° C.

Weil bekanntlich die Mischungen gesättigter Lösungen oft das Vermögen haben, noch ansehnliche Mengen der festen Körper aufzunehmen, so dafs man durch ein solches Verfahren oft eine Flüssigkeit bekommt, welche bedeutend schwerer ist als die beiden reinen Lösungen,[1] so wurde von mir noch ein derartiger Versuch angestellt.

[1] Ein von mir früher (*Neues Jahrb. f. Mineralogie* 1889, **2**, 188), beobachtetes Beispiel war folgendes: Jodmethylen mit Jod gesättigt zeigte ein spezifisches Gewicht von 3.548, Jodmethylen mit Jodoform gesättigt ein solches von 3.456, Jodmethylen mit beiden Körpern gesättigt, jedoch eine Dichte von 3.60.

Ich wählte hierzu die Lösungen von Zinnjodid und von Arsenjc
Sie wurden in gleichen Volumina gemischt. Es zeigte sich l
dafs diese gemischte Lösung noch ein starkes lösendes Vermi
sowohl für SnJ_4 als für AsJ_3 hatte. — Es wurde deshalb ein Gen
ungefähr gleicher Teile dieser beiden festen Jodide in der
wärmten Flüssigkeit gelöst, und nach Abkühlung auf gewöhnl
Temperatur, das spezifische Gewicht bestimmt, welches sich bal
bedeutend höher als das der beiden reinen Lösungen erwies. Es ge
mir so, eine Flüssigkeit zu bekommen, welche ein spezifisches Gew
von 3.610 bei 12° C. zeigte. Wie in dieser verhältnismäfsig
leicht beweglichen Flüssigkeit das Verhältnis des AsJ_3 zu dem
war, habe ich nicht weiter untersucht. Wahrscheinlich ist also
der erwähnten Zahl durchaus das Maximum der Dichte nicht erre
und liefse sich vielleicht ein günstigeres Mischungsverhältnis der be
festen Jodide auffinden, wobei eine noch etwas schwerere Lö
entstände.[1]

— — — — —

Bei anderen Metalljodiden war ich nicht so glücklich, eine ähn
Löslichkeit in Jodmethylen, wie ich für die Jodide von Quecksi
Zinn, Arsen, Antimon und Wismut gefunden habe, anzutreffen.

Bleijodid (PbJ_2), Cadmiumjodid (CdJ_2), Eisenjodür (F
Thalliumjodür (TlJ), Silberjodid (AgJ) lösen sich nicht,
höchstens nur spurenhaft im Jodmethylen. Auch Temperatursteige
hilft hier nichts. Kocht man das feingeriebene Pulver der genan
Jodide mit Jodmethylen und verdampft man die klare, noch wa
Flüssigkeit, so bleiben kaum wägbare Reste der festen Jodide zur

Das Doppeljodid von Thallium und Quecksilber (2TlJ + H
löst sich ebenfalls nicht. Es wird jedoch von kochendem Jodmeth
ein wenig zersetzt, so dafs etwas HgJ_2 in die Lösung geht, wel
bei Verdampfung des CH_2J_2 zurückbleibt. Es ist jedoch c

---

[1] Anhangsweise sei noch erwähnt, dafs die vier Jodide SnJ_4, AsJ_3,
und BiJ_3 auch in Benzol, Toluol und Xylol löslich sind. Besonders in der letz
Flüssigkeit lösen sie sich gern, wozu noch hinzukommt, dafs man wegen des l
Siedepunktes des Xylols (140° C.) die Temperatur und infolgedessen die Lö
keit sehr steigern kann. Arsenjodid läfst sich z. B. sehr schön aus warmem
umkrystallisieren. Die Lösungen der vier Jodide in flüssigen Kohlenwassers
besitzen eine braune bis dunkel weinrote Farbe. — Ihre Löslichkeit im Sch
kohlenstoff, Äther und Alkohol ist schon bekannt. Von allen diesen Lös
mitteln ist jedoch das Jodmethylen bei weitem das wirksamste, was noch beso
ins Auge springt, wenn man die Flüssigkeiten, statt in Gewichtsteilen, in V
teilen ausdrückt.

geringe Quantität des gelösten HgJ_2 nicht zu vergleichen mit der grofsen Menge des reinen HgJ_2, welche im warmen CH_2J_2 löslich ist.

Auch das Quecksilberjodür (Hg_2J_2) löst sich, im Gegensatz zu dem Jodid HgJ_2, so gut wie gar nicht im Jodmethylen, sogar nicht beim Erwärmen. Bemerken will ich noch, dafs das Jodür nicht, oder nur unbedeutend, durch kochendes Jodmethylen zersetzt wird in freies Quecksilber und Jodid.

Kupferjodür (Cu_2J_2) ist ebenfalls unlöslich in Jodmethylen; die weinrote Farbe, welche diese Flüssigkeit in Berührung mit Cu_2J_2 annimmt, rührt von etwas freiem Jod her, das dem Jodür beigemischt war. Entfernt man diese Spur Jod vorher durch Erhitzen, so bleibt das Jodmethylen, in Kontakt mit Kupferjodür, farblos.

Aufser auf Metalljodide versuchte ich die lösende Wirkung des Methylenjodids auf einige Metalloide.

Von Schwefel und Jod war die Löslichkeit in Jodmethylen schon bekannt. Der französische Physiker Bertrand[1] hat schon sowohl die gesättigte Lösung des Schwefels, als die eines Gemenges von Schwefel und Jod, empfohlen als zwei sehr stark lichtbrechende Flüssigkeiten, deren Brechungsexponenten (die S-Lösung $n > 1.80$, die $S + J$-Lösung $n > 1.85$) gröfser sind, als die einer bis jetzt bekannten Flüssigkeit.

Die von mir ausgeführten Löslichkeitsversuche ergaben folgendes.

Schwefel, in Pulverform angewendet, löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ganz leicht in Jodmethylen zu einer blafsgelben, stark lichtbrechenden Flüssigkeit.

Läfst man die warme mit Schwefel gesättigte Lösung sich abkühlen, so bildet sich eine stark übersättigte Lösung, woraus erst später der Schwefel plötzlich krystallisiert. (Durch Eintragung eines Körnchens, oder Kryställchens von Schwefel findet dies sofort statt.) Eine Bestimmung des Schwefelgehalts der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit ergab folgendes:

0.195 g der bei 10° C. gesättigten Lösung ergab beim vorsichtigen Verdampfen des Jodmethylens einen Rückstand von 18 mg Schwefel. Es lösen also 100 Gewichtsteile Jodmethylen bei 10° C. 10 Gewichtsteile Schwefel.[2]

[1] *Bull. soc. franc. de Min.* **11**, 31, 1888.

[2] Die Löslichkeit in Jodmethylen ist also nicht so grofs wie die in Schwefelkohlenstoff (100 Gewichtsteile CS_2 lösen bei 10° C. 36 Gewichtsteile S). Drückt man jedoch die Flüssigkeiten in Volumteilen aus, so bekommt man ungefähr gleiche Löslichkeit.

Die Löslichkeit des Schwefels in Jodmethylen steigt äufserst rasch mit der Temperatur, ja bei dem Schmelzpunkt des Schwefels (113° C.) ist dieser mit Jodmethylen in jedem Verhältnis mischbar. Es bildet nicht nur der geschmolzene Schwefel durchaus keine durch einen deutlichen Meniscus abgeschiedene Schicht auf dem schwereren Jodmethylen, sondern auch, wenn man umgekehrt in geschmolzenen Schwefel ein wenig Jodmethylen giefst, bildet sich nur eine homogene Flüssigkeit.

Aus der warmen Lösung des Schwefels in Jodmethylen krystallisiert beim Abkühlen oder beim Wegdampfen des Jodmethylens der Schwefel in seiner stabilen rhombischen Form aus. Man bekommt (besonders gut bei wiederholtem Lösen und Auskrystallisieren) sehr scharf ausgebildete Schwefelkrystalle, welche gewöhnlich nur die bekannten spitzen Pyramiden zeigen in tadelosester Ausbildung. Die Polecken sind meistens ganz spitz, bisweilen jedoch auch durch eine kleine Basis (oP), oder durch eine stumpfe Pyramide ($^1/_3$ P) abgestumpft.

Nur sehr untergeordnet und nicht regelmäfsig erscheinend treten einige Nadeln des monoklinen Schwefels auf. Es hat diese Erscheinung überhaupt nichts Auffallendes, weil aus den meisten Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Benzol etc.) neben den oktaedrischen (rhombischen) gewöhnlich ein wenig prismatischer (monokliner) Schwefel entsteht.

Selen[1] löst sich ebenfalls in erwärmtem Jodmethylen auf, indem diese Flüssigkeit hierdurch eine dunkel braun-rote Farbe bekommt, und bald ganz undurchsichtig wird. Beim Abkühlen krystallisiert ein Teil des gelösten Selens aus. Die Bestimmung des Selengehaltes in der abgegossenen Flüssigkeit ergab:

0.435 g bei 12° C. mit Selen gesättigtes Jodmethylen hinterliefsen beim Verdampfen des CH_2J_2 einen Rückstand von 5.5 mg Se. Es lösen also bei 12° C. 100 Gewichtsteile Jodmethylen 1.3 Gewichtsteile Selen.

Die Löslichkeit des Selens in Methylenjodid ist also bedeutend gröfser als die in Schwefelkohlenstoff (1 auf 1000) und kommt vielleicht der des Selens im Chlorselen nahe.

Selbstverständlich gab die geringe Quantität gelösten Selens nur eine unbedeutende (0.01) Vermehrung der Dichte des Jodmethylens.

Betrachtet man das aus Jodmethylen krystallierte Selen unter dem Mikroskop, so sieht man, dafs dies aus blutroten Blättchen von spitzrhombischem Umrifs besteht, welche der stabilen mono-

---

[1] Es wurde äufserst fein zerriebenes Pulver des in dem Handel vorkommenden Stangenselens angewendet.

klinen Modifikation des Se angehören. Daneben findet sich meistens eine geringe Menge einer schwarzen, undurchsichtigen, körnigen Substanz abgeschieden, welche ich für die sogenannte „metallische" Modifikation des Selens halte.

Tellur. Digeriert man fein zerriebenes Tellur mit warmem Jodmethylen, so färbt letzteres sich schwarz-braun,[1] und bald wird die Flüssigkeit ganz undurchsichtig. Es ist also deutlich, dafs das Tellur in Lösung geht.

Die Menge des auf diese Weise gelösten Te ist jedoch ungeachtet der starken Färbung der Lösung nur sehr gering:

1.06 g der auf gewöhnliche Temperatur (12° C.) abgekühlten Lösung hinterliefsen beim Verdampfen nur 1.1 mg Tellur. — Es lösen also bei 12° C. 100 Gewichtsteile Jodmethylen nur 0.1 Gewichtsteile Tellur.

Zufälligerweise verhalten sich also die bei gewöhnlicher Temperatur (12° C.) in Jodmethylen löslichen Mengen von Schwefel, Selen und Tellur ungefähr wie 100 : 10 : 1.

Betrachtet man das durch Wegdampfen des Jodmethylens abgeschiedene Tellur unter dem Mikroskop, so erblickt man undurchsichtige, graue, lebhaft metallglänzende Körnchen, die teilweise Krystallumrisse zeigen (Rhomboeder?). Auch bilden sich wurstförmige Massen des Tellurs, die ebenfalls lebhaften Metallglanz zeigen und aussehen wie geschmolzenes Metall.[2]

Jod löst sich ungemein leicht und in grofsen Mengen auf in Jodmethylen, welches hierdurch sofort schwarz und undurchsichtig wird und nur in dünneren Schichten eine rot-braune Farbe erblicken läfst. Sättigt man das Jodmethylen mit Jod, so erhält man, wie ich früher fand,[3] eine Flüssigkeit, deren Dichte 3.548 bei 23° C. beträgt, welche jedoch ungeachtet des vielen gelösten Jods ziemlich dünnflüssig ist. In der Wärme löst sich das Jod noch viel reichlicher auf, so dafs vielleicht, weil Jod schon bei 113° C. schmilzt, die Mischbar-

---

[1] Die Färbung ist eine ganz andere, als die dunkel rot-braune der Selenlösung, so dafs man nicht etwa meinen sollte, dafs sie aus dem Tellur beigemischten Spuren von Selen stammt.

[2] Es mag nebenbei bemerkt werden, dafs hier mit dem Jodmethylen das erste eigentliche Lösungsmittel des Tellurs gefunden ist. Zwar löst sich, wie bekannt, Te auch in heifser Kalilauge und in Schwefelsäure auf und scheidet sich beim Erkalten oder Verdünnen wiederum als Tellur aus. Es sind dies jedoch keine eigentliche physikalische Lösungen, indem das Tellur in den beiden Flüssigkeiten in eine neue Verbindung umgesetzt wird, die sich später zersetzt. — In Benzol und Xylol löst sich das Tellur nicht.

[3] *Neues Jahrb. f. Mineralogie* 1889, **2**, 187.

keit bei höheren Temperaturen eine unbegrenzte ist und beid
Flüssigkeiten sich, ebenso wie bei Jodmethylen und geschmolzene
Schwefel, in jedem Verhältnis mischen.

Phosphor (gelber) löst sich ebenfalls leicht in Jodmethyl
zu einer dunkelgelben, sehr stark lichtbrechenden Flüssigkeit, der
Brechungsexponent vielleicht dem der vorhin erwähnten BERTRA
schen Schwefellösung übertrifft,[1] weil P das Licht noch stärk
bricht als S. — Roter Phosphor ist dagegen, ebenso wie in CS_2,
CH_2J_2 unlöslich.

Arsen löst sich dagegen nicht im geringsten im Jodmethyl e
sogar nicht in kochendem. Zwar bleibt das vorher sehr fein er
riebene Arsenpulver längere Zeit suspendiert in der Flüssigkeit, sc
dafs dieselbe eine dunkelgrüne Farbe bekommt und also schein ar
Lösung stattfindet; nach einiger Zeit klärt sich jedoch die Flüs ig-
keit und bekommt wiederum die gewöhnliche blafs-gelbe Farbe des
reinen Jodmethylens.

Antimon konnte ich, wie zu erwarten, ebenfalls nicht in CH_2J_2
gelöst bekommen.

[1] Brechungsexponent (für die Na-linie D) des Jodmethylens 1.75, des Phosphors 2.14, des Schwefels 2.04. Ein Nachteil der Phosphorlösung in Jod-methylen ist jedoch, dafs sie nach einiger Zeit anfängt sich zu trüben, in dem sich ein gelber Niederschlag abscheidet.

Über die Formel des Chlorkalks.

Von

G. LUNGE.

Der Aufsatz von MIJERS (*diese Zeitschrift* **3**, 186) zwingt mich, auf den in der Überschrift genannten Gegenstand zurückzukommen. Ich werde in äufserster Kürze sämtliche der mir von ihm gemachten Einwürfe berühren.

Herr MIJERS spricht fortwährend von „Chlorkalk“ und von meiner „bleichenden Verbindung“, als ob dieses reine Substanzen oder chemische Individuen seien, während sie doch beide mechanische Gemenge des ideellen Chlorkalks, $CaOCl_2$, mit Kalk im ersten, mit Chlorcalcium im zweiten Falle, sind. Ich glaube, die von ihm gefundenen Unterschiede in der Dissoziation und den dabei auftretenden Gasen durch jene mechanischen Beimengungen in meinem ersten Aufsatze (*diese Zeitschrift* **2**, 311) für den unbefangenen Leser ganz vollständig erklärt zu haben, und verzichte darauf, Herrn MIJERS noch speziell zu überzeugen, trotz seines wohlfeilen Spottes über die „Enthüllungshypothese“, die ich angeblich bald benutzen, bald „vor die Thür setzen“ soll. Er beliebt eben, zu übersehen, dafs bei dem Freiwerden von Chlor aus $CaOCl_2$ mehr Kalk, und zwar nicht „eingehüllter“, frei wird, der wieder chlorbindend werden kann, obwohl ich dies ausdrücklich bemerkt hatte.

Mein angeblich „unrichtiges Citat“ (recte Übersetzung) giebt den Sinn des von MIJERS Gesagten vollständig wieder, was man von seiner eigenen Übersetzung nicht sagen kann. Zwischen „livrer le secret“ und „mehr Licht bringen“ ist denn doch ein gewaltiger Unterschied. Unbedingt leugnen mufs ich, dafs ich, wie er meint, durch die Mitteilung seiner Versuchsergebnisse auf dieselben Gedanken über jenes „secret“, wie er, kommen müsse. Ich bekenne, dafs mir eine solche Erleuchtung nicht im mindesten geworden ist, und hege bescheidene Zweifel, ob andere Chemiker darin glücklicher sein werden.

Dafs beim Stehen der Verbindung $CaOCl_2$, H_2O über Schwefelsäure ein Teil des Hydratwassers verloren ging, haben eben die Versuche von SCHÄPPI und mir seiner Zeit gezeigt; es thut mir

leid, dafs MIJERS etwas anderes fand, aber das kann unsere Versuc nicht umstofsen.

MIJERS mufs nun selbst zugeben, dafs die von ihm so emphatis („livrer le secret") verkündigte Neuigkeit, im Chlorkalk sei (Hydrat der Verbindung $CaOCl_2$ enthalten, ziemlich alt war. verwendet recht viele Sätze darauf, um mir nachzuweisen, ich : unsicher darüber gewesen, was das für ein Hydrat sei, und er I darin recht, denn ich weifs das auch noch heute nicht. Hat denn etwas anderes als Wasserbestimmungen in einer nichtkrystal sierten Substanz gemacht? Wunderbar ist es, dafs er mir vorwir ich schreibe „dualistisch": $CaOCl_2, H_2O$, und doch wieder: Ca(OH Hat er denn nie davon gehört, dafs man unzählige Hydra „dualistisch" schreibt, wie $CaSO_4, 2H_2O$ u. s. w., in infinitum?

Sein ganzes „secret", bei Licht gesehen, kommt darauf hinai dafs er statt der Schreibweise: $CaOCl_2, H_2O$, so schreibt: $Cl_2Ca(OH$ Auf meine Frage, wie er dies mit den bisherigen Strukturforme in Einklang bringe, antwortet er, er sei der Meinung gewesen, da es ganz überflüssig wäre, hierüber ein Wort zu verlieren, weil „selbstredend" das Calciumatom vierwertig annehme. Da ist er n wieder über; daran hatte ich wirklich nicht als etwas Selbstrede dem gedacht, und ich finde, dafs auch die Lehrbücher von vie wertigem Calcium nichts wissen, womit ja nicht gesagt sein so dafs nicht auch von solchem irgend einmal die Rede gewesen i: Was ist nicht alles in Bezug auf Valenz schon gesündigt worden!

Wenn MIJERS NAEF und mir vorwirft, dafs die Zahlen unser Versuche viel „Unachtsamkeit" verraten, so mufs ich, da er sein Ausspruch nicht begründet, diese mich sehr schmerzende Rü schweigend hinnehmen.

Sowohl der Ton, wie auch die ungemeine Unsachlichkeit u Unklarheit des Herrn MIJERS lassen mich auf weitere Erörterung mit ihm verzichten. Ich wage nicht, anzunehmen, dafs seine etwaig späteren Bemerkungen wertvoller als die bisherigen sein werden.

Uber die Erbinerde.

Von

GERHARD KRÜSS.

MOSANDERS Untersuchungen hatten im Jahre 1843 gezeigt, dafs man die damalige Yttererde in ein gelbes Oxyd und in zwei ungefärbte Erden zerlegen kann; die gefärbte Erde nannte MOSANDER Erbinerde. Die Existenz einer solchen Erde wurde 1860 durch BERLIN bestätigt, 1864 jedoch von POPP wieder in Abrede gestellt. Durch die Arbeiten von DELAFONTAINE, sowie vor allem von BAHR und BUNSEN ist man schliefslich zu der Ansicht gelangt, dafs eine Erbinerde, eine gefärbte Yttererde, existiert, und wenn auch durch weitere Untersuchungen von MARIGNAC, SORET, NILSON, CLEVE, BRAUNER und anderen aus der Erbinerde der sechziger Jahre noch Oxyde, wie die Scandin-, Ytterbin-, Thulin-, Holmin- (SORETS X) und Terbinerde abgesondert wurden, so ist bis heute die Bezeichnung „Erbinerde" doch für diejenige Erde beibehalten worden, welche in ihren Eigenschaften der früheren Erbinerde am ähnlichsten ist.

Aus der Gruppe der seltenen, durch Oxalsäure fällbaren Gadoliniterden ist die Erbinerde dasjenige Oxyd, welches sich im allgemeinen stärker basisch verhält, als die Scandin- und die Ytterbinerden, und auch als CLEVES Thulin, und schwächer basisch ist, als CLEVES Holmin, als die Terbinerde, und vor allem als die Yttria. Erbinerde besitzt eine zarte rosenrote, bis amethystrote Farbe und liefert Salze, deren Lösungen im Absorptionsspektrum zwei für das Erbium charakteristische Streifen Er_α bei $\lambda = 654.7$ und Er_β bei $\lambda = 523.1$ aufweisen.[1]

Die Zusammensetzung des Erbiumoxydes ist früher als ErO, jetzt als Er_2O_3 angenommen worden. Betrachtet man das Erbium

[1] Erwähnt sei, dafs ich niemals ein Erbinpräparat erhalten konnte, dessen Lösung bei Untersuchung dickerer Schichten ein Absorptionsspektrum mit lediglich den Er_α- und Er_β-Linien zeigte; es traten gleichzeitig stets einige andere Linien, welche dem Holmium, beziehungsweise dem Samarium zugeschrieben werden, mit auf. Untersucht wurden viele Erbinpräparate verschiedenster Darstellung, auch solche, zu deren Herstellung über 400 Nitratabtreibungen durchgeführt waren.

als dreiwertig, so berechnet sich nach den Äquivalentbestimmunge
der Erbinerde durch P. T. CLEVE und O. M. HÖGLUND aus dem Jah
1873 für Erbium ein Atomgewicht von 170.4; später wurde dassel
von J. S. HUMPIDGE und W. BURNEY = 171.3 bestimmt.

Nach Charakterisierung des Thuliums, $\overset{III}{\mathrm{Tm}} = 171$, und Holmiu
$\overset{III}{\mathrm{Ho}} =$ ca. 161, fand P. T. CLEVE im Jahre 1880 durch Analyse
Erbiumsulfates $\overset{III}{\mathrm{Er}}$ schliefslich = 166; seitdem ist keine ausführli
Untersuchung über die Erbinerde vorgenommen worden.

Vor einigen Jahren versuchte ich einer Untersuchung
Erbinerde näherzutreten;[1] hatten doch spektroskopische Unt
suchungen von L. F. NILSON und G. KRÜSS[2] es wahrscheinli
gemacht, dafs die Erbinerde kein einheitliches Oxyd ist; ich v
suchte nun diesen Nachweis nicht auf physikalischem, sondern a
chemischem Wege zu erbringen. Zunächst ergaben sich hierb
in Bezug auf die Untersuchungs- und Trennungsmethoden für d
Gadoliniterden einige Gesichtspunkte, die in *Lieb. Ann.*[3], sowie in *Dies*
Zeitschr.[4] mitgeteilt sind; im besonderen hat sich das Verhalten vo
Anilin, sowie von salzsaurem Anilin gegen Erdsalzlösungen als se
wertvoll erwiesen. Die Anwendung der „Anilinmethode“ in Gemei
schaft mit der bekannten „Methode der Nitratabtreibung“, Zerlege
der Erdnitrate durch partielles, fraktionierendes Zersetzen durch E
hitzen, hat die im folgenden mitgeteilten Aufschlüsse über die Natu
der Erbinerde möglich gemacht.

Durchführbar sind derartige Untersuchungen zur Zeit nur mi
einer verhältnismäfsig grofsen Quantität des kostbaren Materiale
seltener Erden. Den Trustees des Elizabeth Thomson Science Fun
bin ich daher sehr zu Dank verflichtet für die Unterstützung, welch
mir durch jene Stiftung zur Ausführung einer Untersuchung über die
Natur des Erbiums zu teil geworden ist.[5]

Zugleich bin ich Herrn L. F. NILSON in Stockholm grofsen Dank
schuldig, denn Derselbe übersandte mir das so wertvolle Material,
welches er bei der Entdeckung der Scandinerde, sowie bei weiterer
Untersuchung über die Ytterbinerde aus Gadoliniterden gewonnen
hatte. Es waren dieses 404.5 g Yttererden ($\overset{III}{\mathrm{R}} = 89$—92), 205.8 g

---

[1] Beiträge zur Geschichte des Erbiums und Didyms, *Lieb. Ann.* **265**, 1.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 2134. [3] l. c.
[4] *Diese Zeitschr.* **3**, 44; **3**, 60; **3**, 89; **3**, 92; **3**, 108.
[5] Vergl. auch *Lieb. Ann.* **265**, 2, sowie *Diese Zeitschr.* **3**, 114.

verschiedene Holminerden, 144.5 g Erbinmaterial und 246.8 g Ytterbin- und Thulin-Erdmaterialien. Wenn man berücksichtigt, welch' mühevolle Arbeit erforderlich ist, um zu solchen Quantitäten dieser Erden in verhältnismäfsig reinem Zustande zu gelangen, so mufs man die Uneigennützigkeit, mit welcher Herr Nilson jene Erden zur Verfügung stellte, hoch schätzen.

Die folgenden Versuche über das Erbin, Holmin, Terbin wurden zunächst mit etwas geringeren Quantitäten von selbst bereiteten Erden durchgeführt. Nachdem hierdurch Orientierung gewonnen war, nahm ich die von Herrn Nilson erhaltenen Erden in Arbeit. Stets wurde die Zusammensetzung der vorliegenden Erden nicht nur auf spektralanalytischem Wege, sondern auch durch Äquivalentbestimmung der Erden kontrolliert; hierbei wurden die Methoden benutzt, wie sie in *Dieser Zeitschr.* **3**, 45—55 geschildert sind. Vor jeder Äquivalentbestimmung wurde die zu analysierende Erde sorgfältigst nach den Vorschriften *dieser Zeitschr.* **3**, 48—49, gereinigt. In vielen Fällen genügte es, zur Orientierung über die Verteilung der einzelnen Yttererden innerhalb einer Zersetzungsreihe nur einzelne Fraktionen derselben zur Analyse herauszugreifen.

Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen wurden erbinreiche Fraktionen, die aus 5 kg Gadoliniten von Hitteroe und von Ytterby durch systematische Fällungen des gesamten Materiales seltener Erden mit Ammoniak gewonnen waren, verwendet; die Darstellung dieses Materiales ist in *Lieb. Ann.* **265**, 10—12 gegeben. Die Nitratlösung dieser Erden zeigte die Erbiumstreifen sehr intensiv, jedoch in 15 cm dicker Schicht (Lösung von 300 g Nitrat in 150 g Wasser) keine Spur mehr von den zumeist intensivsten Didymstreifen bei $\lambda = 579.2$ und 575.4. Dieses Erbinmaterial enthielt, wie aus folgendem ersichtlich ist, aufser Erbin noch andere Yttererden; es wurde deshalb zunächst durch Nitratabtreibungen verarbeitet, und zwar wurden die Nitrate nicht, wie früher zuweilen geschehen, durch Erhitzen so weit zersetzt, dafs rote NO_2-Dämpfe entwichen.

Zunächst wurde ein kleinerer Teil dieses Materiales als Nitrat geschmolzen, einige Zeit im klaren Flufs erhalten und unter beständigem Umrühren gerade noch bis zur eintretenden Trübung der Schmelze erhitzt.

Die erkaltete Schmelze war in Wasser von Zimmertemperatur vollkommen löslich; die Auflösung lieferte jedoch beim Erwärmen auf 90°

eine krystallinische Ausscheidung. Diese wurde abfiltriert, mit kalt[illegible] Wasser kurz gewaschen und lieferte die erste Fraktion; das Filt[illegible] dieser Ausscheidung wurde eingedampft und der Rückstand [illegible] gleicher Weise wie zuvor das gesamte Material behandelt. [illegible] wurden erhalten:

	Schwächere Basen ←—			—→ Stärkere Basen			
Fraktionen:[1]	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7. (R[illegible]
1. Reihe. $\overset{III}{R}$ =	161	—	—	—	—	147	131

Frakt. 1—4 wurden vereinigt und aus diesem Material die er[illegible] verhältnismäſsig groſse Abscheidung[2] von basischem Nitrat als

Ytterbinmaterial bezeichnet (dasselbe zeigte die Tm_α-Lin[illegible] bei $\lambda = 684$ gleich stark mit $Er_\alpha = 654$.). Das Filtrat dies[illegible] Ytterbinmaterials wurde zu Fraktion 5 + 6 gegeben, aus diese[illegible] Ganzen die beiden ersten stärkeren Fällungen als basisches Nitrat a[illegible]

Erbinmaterial No. 1 bezeichnet und das Filtrat dieser Fällung[illegible] zu Fraktion 7 (Rest) als

Yttriamaterial zurückgestellt.

Nachdem die soeben benutzte Art des partiellen Zersetze[illegible] der Erdnitrate sich auch dem Spektrum der einzelnen Fraktion[illegible] nach als praktisch erwiesen hatte, wurde die Hauptmenge d[illegible] erbinreichen Materiales (pag. 355) zunächst in gleicher Weise verarbeit[illegible]

	Schwächere Basen ←—								—→ Stärkere Basen						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15. (Res[illegible]
2. Reihe.	165.62.	—	—	—	162	—	—	—	—	149.1	—	—	—	—	109.7

Spektroskopische Untersuchung: Im Reste fehlten Tm_α, welches in **Frakt.** *1* mit Er_α gleich war. X_α (Holmium) nimmt im Vergleich zu Er_α gegen **Frakt.** 15 (Rest) zu.

Zunächst wurden vereinigt als:

A.	Frakt. 1 mit 6	von 2. Reihe	und Ytterbinmaterial	aus 1. Reihe
B.	„ 7 „ 14	„ 2. „	„ Erbinmaterial	„ 1. „
C.	„ 15	„ 2. „	„ Yttriamaterial	„ 1. „ .

[1] Der Kürze des Ausdruckes halber sind die Resultate von Äquivalentbestimmungen, die an Erden einzelner Fraktionen zur Orientierung ausgeführt wurden, im folgenden lediglich tabellarisch wiedergegeben, indem unter die Nummer der Fraktionen das dreifache Äquivalent gesetzt wurde. Die Gröſse des gefundenen $\overset{III}{R}$ ist ein Maſsstab für den Gehalt der vorliegenden gemischten Yttererden an Sc, Yb, Tm, Er, Ho, Tr, Y. (Vergl. *diese Zeitschr.* **8, 94**, Anmerkung).

[2] Die Menge der Ausscheidung läſst sich vermehren, wenn man nach Erwärmen der aufgelösten Schmelze die Lösung eindampft und abermals erhitzt.

Das jetzige B-Material wurde als **Erbinmaterial No. 2** bezeichnet. Ebenfalls durch Erhitzen der Nitrate wurden dann als basische Salze ausgeschieden aus:

A: 3 Fällungen — Rest (stärkste Basen) zu:
B: Hiervon die erste Abtreibung (schwächste Basen) zu A, 6 fernere Nitratfraktionen als B aufbewahrt, und der Rest zu:
C: Vom jetzigen C-Material die erste Ausscheidung basischer Nitrate zu B und von dem jetzt im ganzen vorhandenen B-Material die erste Abtreibung nochmals zu A.

A wurde abermals durch Erhitzen der Nitrate zerlegt[1] in Fraktionen:

	Schwächere Basen ←—			—→ Stärkere Basen		
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
3. Reihe.		171.94			172.6	

und der Rest von A gegeben zu:

B. Hieraus wurden 8 Fraktionen abgeschieden:

	Schwächere Basen ←—				—→ Stärkere Basen			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
4. Reihe.	165.9[2]				163.5			

und die nach der letzten Abscheidung von basischem Nitrat noch in Lösung gebliebenen Erden hinzugefügt zu:

C. Dies war das Yttriamaterial, das aus den erbinreichen Yttererden gewonnen war. — Als

B. wurden Fraktionen 1—8 der 4. Reihe vereinigt und jetzt als **Erbinmaterial No. 3** bezeichnet — die wenigen Äquivalentbestimmungen waren nur zur beiläufigen Orientierung ausgeführt.

A. Fraktion 1—6 der 3. Reihe bildete jetzt das Ytterbinmaterial.

Diese drei Materialien wurden weiterhin durch Fällung mit Anilin in alkoholischer Lösung, wie früher beschrieben,[3] zerlegt, und zwar das

---

[1] Es wurde wieder nur bis zur Trübung der Schmelze erhitzt. Das Produkt war in kaltem Wasser löslich, und diese Lösung gab beim Erhitzen zuerst einen flockigen, dann krystallinisch werdenden Niederschlag.

[2] Nitratschmelze von B war in heifsem Wasser löslich, gab jedoch eine Lösung, die beim Erkalten einen starken krystallinischen, rötlichen Niederschlag = Frakt. 1, 4. Reihe, ausschied.

[3] Vergl. *diese Zeitschr.* **8,** 108—111.

Ytterbinmaterial.

	Schwächere Basen ←—					—→ Stärkere Basen			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9. (Rest)
5. Reihe.	173.6	173.5	—	172.5	—	—	173.4	174.6	172.5

Farbe der Oxyde: 1—7 weiſs, von 8. Frakt. an deutlich rötlich.

Spektrum der Erdlösungen: 1—7 ohne Streifen, Frakt. 8 und 9 zei[g] schwache Tm- und Er-Linien. Zur Orientierung darüber, ob in diesem Ytte[r]material, das so schwach basische Scandin vorhanden war, wurde Frakt. 1 m[it] vereinigt und ca. $^1/_4$ mit Anilin gefällt. $\overset{III}{R}$ dieser Fällung = 173.2, wona[ch] Scandin wohl fehlte.

Erbinmaterial No. 3.

	Schwächere Basen ←—					—→ Stärkere Basen				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10. (Rest)
6. Reihe.	171.0	—	170.8	168.9	164.4	—	160.2	—	149.5	129.5

Farbe der Oxyde: hellrosa mit etwas gelblichem Stich.

Spektrum der Lösungen: im wesentlichen bei allen Fraktionen gleich! [N...] trat die auffällige Erscheinung auf, daſs Er_α in Frakt. 1—4 stärker als die E[...] Linie erschien, bei Frakt. 5—10 jedoch das Umgekehrte der Fall war.

Yttriamaterial.

	Schwächere Basen ←—					—→ Stärkere Basen						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12. (R[est])
7. Reihe.	148.0	—	139.8[1]	140.5	—	142.3	135.8	125.7	—	—	115.4	93.[...]

Farbe der Oxyde: tiefgelb, bis auf den fast weiſsen Rest. Spektru[m] Vornehmlich X-Linien, die gegen Ende dieser Reihe sehr schwach wurden.

Nach P. CLEVE werden beim Fraktionieren von Ytterbin-Erb[in] Erden als Fraktionen mittlerer Basicität fast farblose Erden erhalte[n] denen im Spektrum vornehmlich ein Absorptionsstreifen bei $\lambda = 6$[...] zukommt. CLEVE fand das aus dem Äquivalent dieser Erden s[ich] ergebende $\overset{III}{R}$ zwischen den Werten für Ytterbium und Erbium $\overset{III}{Yb} = 173$; $\overset{III}{Er} = 166$ — liegen und schloſs hieraus auf die Exist[enz] eines Körpers, den er Thulium — $\overset{III}{Tm} = 171$ — benannte. A[uch] obige Versuche bestätigen diese von CLEVE zuerst gefundenen [Er]scheinungen vollauf; dieselben enthalten jedoch noch keinen zwingen[den] Beweis, daſs hier eine einheitliche Erde, der ein $\overset{III}{R} = 171$ e[nt]spricht, vorliegt; auf diesen Punkt wird in einer späteren Abhandlu[ng] zurückgekommen. Einstweilen wurden die Erden, welche der CLEV[E]schen Thulinerde entsprachen, wie folgt vereinigt als

[1] Vergl. die Anmerkung auf der folgenden Seite dieser Abhandlung.

Thulinmaterial:

5. **Reihe.** Frakt. 9. Ytterbinmaterial — und 6. **Reihe.** Frakt. 1, 2 und 3. Erbinmaterial

Die erste Fällung aus diesem Material durch Anilin in alkoholischer Lösung wurde zur gesamten Ytterbinerde — 5. Reihe — zurückgegeben und der Rest in gleicher Weise weiter zerlegt:

Thulinmaterial.

	Schwächere Basen ←—			—→ Stärkere Basen	
	1.	2.	3.	4.	5. (Rest).
8. Reihe.	171.6	—	—	157.5	156.

Nachdem die ursprünglich in Arbeit genommenen erbinreichen Yttererden, wie in Reihe 5—8 dargestellt, zerlegt waren, nahm man zur Darstellung der wirklichen Erbinerde diejenigen Fraktionen heraus, welche:

1. nach ihrer Stellung in obigen Reihen etwas basischere Oxyde enthielten, als wie sie im Thulinmaterial vorhanden waren,

2. nach den Äquivalentbestimmungen Werte von $\overset{\text{III}}{R} = \text{ca. } 166$ ergeben hatten, und

3. nach den Analysen allerdings etwas niedrigere Werte als Er = 166 lieferten, jedoch neben Holmin, Terbin und Yttria nach ihrer Stellung in den Reihen, wie auch nach den Spektralbeobachtungen beträchtlich Erbin enthielten.

Demnach wurden vereinigt als jetziges

Erbinmaterial No. 4.

6. **Reihe:** Frakt. 4—9 inkl., Erbinmaterial — und 7. **Reihe:** Frakt. 1, Yttriamaterial.

Diese Erden wurden in alkoholischer Chloridlösung durch Anilin partiell gefällt und lieferten:

	Schwächere Basen ←—				—→ Stärkere Basen		
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
9. Reihe.	172.4	168.8	167.7	165.9	158.5	115.5[1]	140.2

---

[1] Dieser plötzliche Abfall des Atomgewichtswertes, wie er bei dieser Fraktion, welche einem zwischen der Erbin- und Holminerde liegenden Oxyde entsprach, beobachtet wurde, ist durch weitere Versuche schon aufgeklärt und wird in einer besonderen Abhandlung in einem der nächsten Hefte *dieser Zeitschr.* besprochen.

Nach den soeben präzisierten Gesichtspunkten wurden dann vereinigt als:

Erbinmaterial No. 5:

9. Reihe, Frakt. 2, 3, 4 und 5 + und 8. Reihe, Frakt. 3, 4 und 5.

Diese Erden, zusammen abermals in Chloridlösung gebracht und durch Fällung mit Anilin fraktioniert, ergaben:

	Schwächere Basen ←—		—→ Stärkere Basen	
	1.	2. (sehr geringe Fällung),	3. (grofse Fällung),	4. (kleiner Rest).
10. Reihe.	172.4	172.9	162.7	—

Fraktionen 1 und 2 dieser Reihe waren ohne Zweifel ziemlich reine Ytterbinerde (Yb = ca. 172—173), und es schien nach Betrachtung der bei den Äquivalentbestimmungen von Fraktionen 2 und 3 gefundenen Werte die Trennung der Erbinerde von der Ytterbinerde jetzt beträchtlich leichter als bei früheren Zersetzungsreihen vor sich gegangen zu sein, als das Erbinmaterial noch komplizierter zusammengesetzt war.

Fraktion 4 von Reihe 10 war mit Absicht gering gewählt, um möglichst alle Erbinerde, die jetzt besonders noch Erden mit niedrigerem Äquivalent (Ho = 161, Tr = 157, Yb = 90) enthielt, Fraktion 3 der 10. Reihe festzuhalten. Diese Fraktion 3 mit $\overset{\text{III}}{R} = 162$ bildete demnach

Erbinmaterial No. 6.

Von jetzt ab wurde das Erbinmaterial nicht mehr durch Nitratabtreibung, oder wie zuletzt durch lediglich Fällung mit Anilin, sondern durch Einwirkung von salzsaurem Anilin abwechselnd in „Anilinfällungen" und „Anilinlösungen" zerlegt; in dieser Weise wurden je die schwächst basischen, bezw. am stärksten basischen Anteile abgeschieden, so dafs schliefslich eine „Mitte" übrig blieb. Es hat sich dieses als wirksamstes Mittel bei der schliefslichen Verarbeitung von vermeintlich fast reinen Erden erwiesen; in Bezug auf die Einzelheiten verweise ich auf die frühere Abhandlung über diesen Gegenstand.[1]

Das Erbinmaterial No. 6 lieferte bei dieser Fraktionierung:

	Schwächere Basen ←— „Fällungen"					—→ Stärkere Basen „Lösungen"			
	1.	2.	3.	4.	Mitte	4.	3.	2.	1.
11. Reihe.	167.9	167.9	169.6	167.8	168.6	161.5	—	158.3	—

[1] Vergl. *Diese Zeitschr.* **8**, 108—115.

Erinneren wir uns daran, dafs dieses Erbinmaterial: Fraktion 3 von der 10. Reihe war, und vergleichen wir die Werte, die für Fraktionen 1 und 2 aus Reihe 10 gefunden wurden, mit denjenigen der 1. und 2. Fällungen aus der 11. Reihe, so sehen wir, dafs bei Reihe 10 durch einen glücklichen Griff das Erbin plötzlich scharf von Ytterbin getrennt war. Ferner hatte die Analyse der vier Fällungen, wie auch der Mitte (11. Reihe), Werte ergeben, wie sie ungefähr dem Erbiumatomgewicht entsprachen. Es wurde also gerade dieselbe Erscheinung wie früher von P. Cleve und anderen beobachtet, dafs bei Isolierung jener rötlichen Erde aus einem Yttererdegemisch das Atomgewicht von $\overset{III}{R}$, welches man aus den Äquivalentbestimmungen der Erden berechnet, sich mehr und mehr der Zahl 166, oder einem etwas höher liegenden Werte nähert, um bei weiterer Fraktionierung fast konstant zu bleiben; zugleich zeigten die Lösungen dieser Erden scharf die mit Er_α und Er_β bezeichneten Linien im Absorptionsspektrum. All dieses zusammengenommen, kann leicht zu der Vermutung führen, dafs in der rötlichen Yttererde, der Erbinerde, ein einheitliches Oxyd vorliegt, dafs diese Erbinerde ein dreiwerthiges Element Erbium mit dem Atomgewichte 166, oder 167 oder 168 enthält. — Die folgenden Versuche liefsen diese Annahme als nicht berechtigt erscheinen.

Um die Erbinerde mit eventuellem $\overset{III}{R} = 166 — 168$ zunächst noch aus den „Anilinlösungen" von Reihe 11 zu gewinnen, wurden vereinigt:

Lösung 4 + 3 + 2 von der 11. Reihe.

Hiervon wurde der stärker basische Teil durch zwei hintereinanderfolgende „Lösungen" abgeschieden, der Rest des Materials zu „Mitte" von Reihe 11 verbracht und die benachbarten „Fällungen" 4 und 3 (Reihe 11) hinzugefügt; hierdurch war nach dem Absondern stärkerer Basen dieser ganze mittlere Teil des Erbiummateriales von Reihe 11 vereinigt, um weiterhin der Reinigung durch Behandlung mit salzsaurem Anilin unterworfen zu werden.

Es wurden genommen:

	Schwächere Basen ←— „Anilinfällung"		—→ Stärkere Basen „Anilinlösung"
	1.	Mitte	1.
12. Reihe.	—	166.6	—

und diese „Fällung" No. 1 (Reihe 12), welcher nach dem ganzen Verlauf ein Wert von mehr als 166.6 (= Mitte, Reihe 12)

entsprach, zu den „Fällungen“ 1 (167.9) und 2 (167.9), Reihe
gegeben. Diese drei Fraktionen, mit Werten von 167—168, bild

Erbinmaterial No. 7.

Dasselbe mit salzsaurem Anilin zerlegt, ergab:

	Schwächere Basen ← „Anilinfällung“ 1.	Mitte	→ Stärkere Basen „Anilinlösung“ 1.
13. Reihe.	167.4	167.0	—

Die „Anilinlösung“ 1. (13. Reihe) stand nach der Seite stärkeren Basicität und mufste sich an die „Mitte“ von Reih anlehnen, denn zur Herstellung von Erbinmaterial No. 7 war Reihe 12 lediglich „Anilinfällung“ 1 verwendet.

Es wurden deshalb vereinigt: „Lösung“, 13. Reihe, und „Mi 12. Reihe, und hieraus der schwächst basische Teil durch A fällung ausgeschieden. Für das $\overset{III}{R}$ dieser Erde wurde gefun 167.8; dieselbe war der ganzen Versuchsanordnung nach zu verei mit „Fällung“, sowie mit der „Mitte“ von der 13. Reihe, wod gewonnen wurde das

Erbinmaterial No. 8.

Dieses bestand also aus Anteilen $\overset{III}{R} = 167.4$, 167,0, 1 Seitdem aus Erbinmaterial No. 5 durch Reihe 10 die schwäch Basen (Ytterbinerde) gut entfernt und ferner bei Erbinmaterial N durch die „Lösungen“ aus Reihe 11 die stärkeren Basen mehr mehr abgeschieden waren, hatte sich die eigentliche Erbinerde rötliches Oxyd mit den Er-Spektrallinien und Werten für Er 167.4, 167.0, 167.8 im Erbinmaterial No. 8 vereinigt. Bei mit Erbinmaterial No. 6 und 7 ausgeführten Operationen vornehmlich darauf Rücksicht genommen, stärker basische An aus dem Erbin zu entfernen. Nachdem auch diese An schliefslich aus Oxyden mit $\overset{III}{R}$ von 166.6 bestanden, mufste jetzt rückständige Erbin No. 8 doch wohl fast ausschliefslich einer einheitlichen Erde bestehen, falls überhaupt ein E existiert. Es sollte deshalb für Material No. 8 zunächst d Zerlegung in Fraktionen der Beweis der Homogenität beizubri versucht werden, um dann exakte Atomgewichtsbestimmungen Erbium vorzunehmen.

Diese Erbinerde wurde nun derart behandelt, dafs man das Hydroxyd durch salzsaures Anilin partiell in Lösung brachte und durch direkt aufeinanderfolgende „Anilinlösungen“ Fraktionen 1—3 erhielt und die bei Darstellung der 3. Fraktion verbleibende Fällung als 4. Fraktion bezeichnete. Die Erbinerde wurde hierbei zerlegt in:

	Stärkere Basen ←—■		■—→ Schwächere Basen	
	1.	2.	3.	4.
14. Reihe.	164.0	165.8	168.7	170.3

Obige Versuche zeigen, dafs, wenn die Erbinerde noch mit anderen Yttererden, mit Ytterbin, mit Yttria gemischt ist, man bei Fraktionierung der Erden der Isolierung einer einheitlichen Erde gerade so, als ob ein Erbium mit einem zwischen 165 und 168 liegenden Atomgewicht existierte, allmählich näher zu kommen scheint. Sind die schwächer und stärker basischen Anteile abgeschieden, so sind die Eigenschaften der Erbinerde nicht mehr durch diejenigen anderer Erden beeinflufst, sie zeigt sich nicht mehr so stabil und verhält sich salzsaurem Anilin gegenüber als uneinheitliches Oxyd, als ein Gemisch, oder als eine Verbindung von Oxyden beträchtlich verschiedener Äquivalente; dieses wird später eingehender erörtert.

Um dieses Resultat sicher zu stellen und sich selbst den Einwand zu machen, dafs die eigentliche Erbinerde durch ungeeignete Anordnung obiger Versuche vielleicht gar nicht in die Materialien verbracht sei, welche wir mit Erbinmaterial No. 1—7[1] bezeichneten, wurden die schwächer basischen, wie auch die stärker basischen Oxyde auf das Vorhandensein von Er = 166 untersucht. Die Verarbeitung der stärkeren Basen fällt zusammen mit einer Untersuchung über die Holminerde, welche ebenfalls schon abgeschlossen ist. Nach jenen Versuchen konnte auch aus der Holminerde kein Er_2O_3 mit konstantem Er = ca. 166 isoliert werden. Die Untersuchung der schwächer basischen Erden, welche sich zunächst an die Erbinerde anlehnten, ergab folgende Resultate:

Als Material hierfür mufsten Fraktion 1 und 2 aus Reihe 10 dienen; dieselben stehen nach der Seite der schwächeren Basicität zunächst dem Erbinmaterial No. 6, welches identisch mit Fraktion 3,

[1] Immerhin steht fest, dafs gerade diese Materialien nach dem Spektrum, wie nach den Äquivalentbestimmungen Er = 166—168 enthalten mufsten, wenn solches existirt.

Reihe 10, war. Zu Fraktion 1 (172.4) und 2 (172.9), Reihe 1
wurden der Vorsicht halber noch hinzugefügt die schwächsten Bas
aus dem Thulinmaterial — Fraktion 1, Reihe 8 (171.6); auch dies
war ein Material, in welches eventuell etwas Erbinerde hingekomm
sein könnte.

Aus diesen drei vereinigten Fraktionen wurden mit salzsaure
Anilin abwechselnd „Fällungen“ und „Lösungen“ genommen, so da
man erhielt:

	Schwächere Basen ←—■				■—→ Stärkere Basen			
	„Anilinfällungen“				„Anilinlösungen“			
	1.	2.	3.	Mitte	4.	3.	2.	1.
15. Reihe.	173.4	—	173.0	172.0	167.5	168.8	166.9	165.3

Wir haben hier dieselbe Erscheinung, wie bei der Verarbeitu
der obigen Erbinmaterialien überhaupt: Die Ytterbinerde läfst sich ve
hältnismäfsig leicht und gut von der Erbinerde trennen — siehe d
punktierten Strich in Reihe 15 —, fernerhin bleibt in den Fra
tionen auch der 15. Reihe, welche durch „Anilinlösungen“ No.
3 und 2 dargestellt werden, das $\overset{III}{R}$ für die Erde ziemlich konsta
= 167 — 168. Letztere drei Fraktionen (167.5, 168.8, 166
wurden vereinigt und durch salzsaures Anilin jetzt ledigl
durch „Lösungen“ in drei Fraktionen und einen „Rest“ — bei
3. Lösung übrig bleibende Fällung — zerlegt:

	Stärkere Basen ←—■		■—→ Schwächere Basen	
	1.	2.	3.	4. (Rest).
16. Reihe.	161.8	164.5	168.9	171

Es befand sich also keine einheitliche Erbinerde in den Erd
welche den Erbinmaterialien No. 6—8 benachbart waren. Die z
letzt aufgeführten Versuche bestätigen sogar das nach Reihe 1
erhaltene Resultat, dafs die Erbinerde durch salzsaures Anilin ve
hältnismäfsig leicht zerlegbar ist, sowie gewisse Mengen von Erde
welche Werte für $\overset{III}{R} > 168$, sowie < 166 ergeben, aus de
Erbinmaterial herausgeschafft sind.

Obige Versuche waren mit Erbinerden, die aus 5 kg Gado
niten stammten, ausgeführt. Da jedoch vornehmlich auf Darstellu
von reinem Er_2O_3 und nicht auf Herstellung gröfserer Quantitä
das Augenmerk gerichtet war, so stellte beispielsweise das Erbinmate
No. 6 nur mehr eine Quantität von ungefähr 2 gr Erde dar.
war deshalb eine grofse Freude, als ich, wie eingangs dieser Arb
mitgeteilt ist, von Herrn L. F. Nilson so beträchtliche Quantitä

von Erbinerden übersandt erhielt; dieselben sollten dazu dienen, die obigen Versuche zu wiederholen und die Resultate derselben zu bestätigen, eventuell zu modifizieren.

Von Herrn L. F. Nilson wurden erhalten:

1. 98 g Erbinerde, nach Nilsons Mitteilung $\overset{III}{R}$ etwa = 165; eigene Bestimmung $\overset{III}{R}$ = 164.7.

2. 24 g Erbinerde, nach Nilsons Mitteilung $\overset{III}{R}$ etwa = 164—165; eigene Bestimmung $\overset{III}{R}$ = 165.3.

3. 22.5 g Erbinerde, nach Nilsons Mitteilung $\overset{III}{R}$ wahrscheinlich gröfser als 165; eigene Bestimmung $\overset{III}{R}$ = 166.9.

Die unter 1. und 2. aufgeführten Erden stammten aus demselben Material, aus welchem in den Jahren 1879 und 1880 die reine Ytterbin-, sowie die Scandinerde von L. F. Nilson gewonnen war.[1] Beide Oxyde waren gleichmäfsig schön rosa gefärbt und lieferten in Chloridlösung ein Absorptionsspektrum mit Linien[2] bei

$\lambda = 669.0^1 - 654.7^3, Er_\alpha - 640.0^1, X_\alpha - 558.6^1, Sm_\beta - 543.0^1, X_\beta - 539.9^2, ? - 523.1^3, Er_\beta - 488.8^1, ? - 485.5^2, X_\delta - 474.5^3, X_\varepsilon - 428.5^2, X_\eta$.

Nilsons dritte Erbinerde stammte aus Materialien verschiedener Herkunft und besafs ähnliche Farbe, wie Präparate 1 und 2, jedoch mit einem lila Stich. Die lila-rosafarbene Chloridlösung lieferte ein Absorptionsspektrum, wie die beiden anderen Präparate, wies jedoch aufser den genannten Linien noch Streifen auf bei: $\lambda = 542.6^3, X_\beta - 539.9^1, ?$. $\lambda = 428.8, X_\eta$, fehlte im Spektrum dieses Körpers. — Alle drei Präparate waren vorzügliche Erbinmaterialien, wie auch die für $\overset{III}{R}$ gefundenen Werte beweisen. — Zunächst wurden Präparate No. 1 und 2 von Herrn L. F. Nilson vereinigt als

Erbinmaterial No. 9.

Dasselbe, als Hydroxyd durch aufeinanderfolgende Behandlungen mit salzsaurem Anilin fraktioniert gelöst, lieferte:

---

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 550; **12**, 554; **13**, 1430; **13**, 1439.

[2] Wegen Raumersparnis sind die spektroskopischen Angaben hier nicht in Tabellen aufgeführt. Durch die neben den Wellenlängen der Streifen stehenden Exponenten soll annähernd die Intensität — wachsend mit der Gröfse des Exponenten — ausgedrückt werden.

	Stärkere Basen ←						→ Schwächere Basen.			
	„Anilinlösungen“									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10. (Rest)
17. Reihe.	164.8	165.1	166.1	167.2	—	167.9	168.1	168.6	166.4	161.5

Fraktion 10 dieser Reihe war die bei „Lösung“ No. 9 zurückgebliebene „Fällung“; dieselbe war dem Gewicht nach klein gewählt (ca. 2 g). Auffallenderweise zeigte sich hier kein Ansteigen des R-Wertes gegen Yb = 173, sondern ein Abfallen, so dafs auf Scandinerde geprüft wurde (siehe unten),[1] jedoch ohne Erfolg.

Zur Weiterverarbeitung von Fraktion 1—9, Reihe 17, wurden 1 und 2 als ziemlich identisch vereinigt, dann zunächst durch Behandeln mit salzsaurem Anilin jeweil der schwächst basische Anteil einer Fraktion abgeschieden und zur nächsten Fraktion nach der Seite schwächerer Basicität verbracht, d. h. „Anilinfällung“ aus Fraktion (1 + 2) kam zu Fraktion 3, „Anilinfällung“ der jetzigen Fraktion 3 kam zu Fraktion 4 . . . . ., schliefslich kam „Anilinfällung“ von Fraktion 8 zu Fraktion 9. — Jetzt wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen, um die stärker basischen Bestandteile einer Fraktion in die benachbarte Fraktion nach der Seite der stärkeren Basicität zu bringen, d. h. „Anilinlösung aus Fraktion 9 wurde zu Fraktion 8 . . . . ., „Anilinlösung“ von Fraktion 4 zu Fraktion 3 u. s. w. verbracht. Hierauf ergab die Analyse der Fraktionen:

	Stärkere Basen ←					→ Schwächere Basen		
	(1 + 2).[2]	3a.[3]	3b.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
18. Reihe.	162.9	163.3	164.7	—	165.9	167.2	166.8	168.3	—

Fraktion 1 + 2 und 3a der 18. Reihe wurden als zu stark basische Anteile bei der weiteren Verarbeitung des Materiales auf Er = 166, oder 167 ausgeschlossen. Zu bemerken ist, dafs von

[1] Frakt. 10 wurde in neutraler Sulfatlösung durch Einhängen von K_2SO_4-Krystallen behandelt: es entstand ein geringer flockiger Niederschlag, wie Erdhydroxyd aussehend, nach dem Verglühen rötlich, in Salzsäure unlöslich. Die Natur dieser Ausscheidung konnte wegen zu geringer Mengen nicht festgestellt werden, doch hat dieser Körper vielleicht die Erniedrigung des R-Wertes bei Frakt. 10, Reihe 17, bewirkt, denn nach dem Filtrieren dieser Ausscheidung wurde eingeengt bis zur K_2SO_4-Abscheidung. Letztere enthielt eine Erde mit $\overset{III}{R}$ = 166.7, das Filtrat derselben eine solche mit $\overset{III}{R}$ = 168.6.

[2] Dieses war die Lösung, welche von Frakt. (1 + 2), Reihe 17, verblieb, als die zugehörige „Anilinfällung“ zu Frakt. 3, Reihe 17, verbracht wurde.

[3] Nachdem von Frakt. 4 mittelst „Anilinlösung“ der stärker basische Teil zu Frakt. 3 verbracht war, wurden aus dieser nochmals durch Anilinlösung die stärkeren Basen sub 3a ausgeschieden und gesondert aufgehoben.

Fraktion 5 bis 8, Reihe 18, die Äquivalentbestimmungen Werte ergeben hatten, welche in der That wieder die Existenz eines Erbiums mit $\overset{III}{R} = 166$, oder 167—168 vermuten lassen konnten; es ist dieses dieselbe Erscheinung, auf die oben bei Zerlegung der Erbinmaterialien No. 6 und 7 aufmerksam gemacht wurde.

Um bei den Fraktionen 3b — 9, Reihe 18, aus jeder Fraktion geringe Mengen stärker basischer Oxyde nach der einen entsprechenden Seite, schwächer basische Oxyde nach der anderen Seite der Fraktionsreihe zu verbringen, wurden diese Erden durch „Anilinfällungen" und dann „Anilinlösungen" nach dem gleichen System verarbeitet, wie Fraktion 1 — 9, Reihe 17. — Nach Ausführung dieser Operationen lieferte die Analyse der Erden folgende Werte:

	Starke Basen ←—					—→ Schwache Basen				
	3 (gelöst)	3b.	4.	5.	6.	$(\frac{6}{7})$[1]	7.	$(\frac{7}{8})$[1]	8.	9.
19. Reihe.	—	165.5	167.4	165.1	170.2	172.5	168.3	—	167.1	168.5

Wäre in den Fraktionen 5 — 8 der 18. Reihe ein Erbium mit konstantem $\overset{III}{R}$ zwischen 166 — 168 vorhanden gewesen, so hätte dieses in den für die Fraktionen der 19. Reihe gefundenen Werten noch mehr, als in Reihe 18 zum Ausdruck kommen müssen. Auch hier wurde, wie bei Verarbeitung von Erbinmaterial No. 8, die Erfahrung gemacht, dafs, sowie aus der scheinbar immer reiner werdenden Erbinerde andere Erden so ziemlich entfernt sind, die Erde mit R = 166 — 168 selbst verhältnismäfsig unbeständig gegen salzsaures Anilin ist. Die Undulationen in den sogenannten Atomgewichtswerten, wie sie schon bei Fraktion 5, 6, 7, 8. der 18. Reihe nicht zu verkennen waren, treten in der 19. Reihe noch bedeutend stärker auf. Auf diesen Punkt wird später zurückgekommen.

Fernerhin sei noch berichtet über die inzwischen ausgeführte Verarbeitung der dritten Portion der von Herrn L. F. Nilson übersandten Erbinerden. Diese Erde sei bezeichnet als

Erbinmaterial No. 10. ($\overset{III}{R} = 166.9$).

Dieses Material wurde in alkoholischer Chloridlösung mit weingeistiger Lösung von Anilin fraktioniert gefällt:

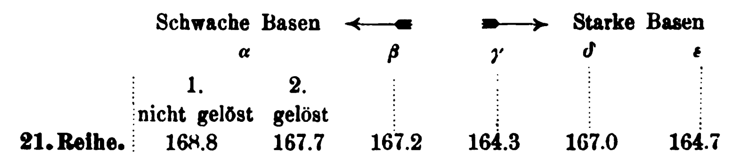
[1] Dieses waren Zwischenfraktionen, welche noch zwischen 6 und 7, sowie zwischen 7 und 8 eingeschaltet wurden, indem man beispielsweise aus Frakt. 6 einen geringen, schwach basischen Teil durch „Anilinfällung" ausschied und mit einer „Anilinlösung" aus Frakt. 7 vereinigte.

Schwache Basen ←—■ ■—→ Starke Basen

„Anilinfällungen“

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.(R
20. Reihe.	167.7.	168.0	—	167.2	—	168.5	—	165.6	167.3	168.7	167.3	—	166.[illegible]
	α				β		γ		δ			ε	

Benachbarte Fraktionen dieser Reihe wurden systematisch Materialien α, β, γ, δ, ε vereinigt — wie durch die unter (20. Reihe befindlichen Klammern angedeutet ist — und aus „ eine „Lösung“ mit salzsaurem Anilin zu „β“ — - — — — — — — — und schliefslich aus ε eine „Anilinlösung“ zu Fraktion 13 gegeben. analoger Weise wurden durch „Anilinfällungen“ die schwäcl basischen Anteile einer Erde in die nach Reihe 20 links danebe stehende Fraktion verbracht. Schliefslich wurde das Material „ durch eine partielle Lösung mit salzsaurem Anilin noch in zv Teile zerlegt, wonach sich ergab:



Schwache Basen ←—■ ■—→ Starke Basen

	α		β	γ	δ	ε
	1. nicht gelöst	2. gelöst				
21. Reihe.	168.8	167.7	167.2	164.3	167.0	164.7

Zwischen δ und ε wurde in der bei Reihe 19, Fraktion ? und angegebenen Weise eine Zwischenfraktion $\frac{\delta}{\varepsilon}$ hergestellt, desgleic später zwischen γ und δ, sowie β und γ; zugleich wurde Fraktionsreihe No. 21 durch „Anilinlösungen“ und „-fällungen“ v einer Seite zur anderen und dann im umgekehrten Sinne nochm verarbeitet, sowie das dann erhaltene „α“-Material durch Behand mit salzsaurem Anilin in mehrere Unterfraktionen zerlegt.

Schwache Basen ←—■ ■—→ Starke Basen

	α 1.	2.	3.	4.	β	$\frac{\beta}{\gamma}$	γ	$\frac{\gamma}{\delta}$	δ	$\frac{\delta}{\varepsilon}$	ε
22. Reihe.	172.4	168.5	—	167.2.	168.4	168.7	166.9	—	166.8	165.4.	166

Auch das Erbinmaterial No. 10 ($\overset{III}{R} = 166.9$), welches in ausg zeichnetster Weise die der Erbinerde zugeschriebenen Eigenschaft besafs, war also nach Reihe 22 in Anteile, deren Analysen von Fraktion Fraktion Undulationen im Werte von $\overset{III}{R}$ ergeben hatten, zerl worden; es hatte sich wie das gröfsere NILSONsche Erbinmater No. 9, entsprechend Reihe 19, verhalten.

Obige Resultate lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

Zerlegt man erbinhaltige Yttererden durch fraktionierendes, partielles Zersetzen der Nitrate in der Hitze, sowie ferner durch Einwirkung von Anilin, oder von salzsaurem Anilin und betrachtet stets diejenigen Fraktionen, welche nach gewichts-, wie nach spektralanalytischer Beobachtung ein Erbium mit $\overset{III}{Er} = 166 - 168$ und den Absorptionsspektrallinien bei $\lambda = 654.7$ und $\lambda_1 = 523.1$ enthalten müfsten, als Erbinmaterialien, so gelangt man in der That zu einem scheinbar einheitlichen Oxyde mit ungefähr dem von P. T. Cleve für Erbinerde gefundenen Äquivalent. Zu der gleichen Bestätigung der Cleveschen Arbeiten gelangt man, wenn man erbinhaltige Yttererden lediglich durch Zersetzen der Nitrate in der Hitze in eine grofse Anzahl von Fraktionen zerlegt. Waren doch die auf diesem Wege dargestellten Erbinerden von Herrn L. F. Nilson vorzügliche Typen von Erbinerde.

Ist durch obige Methoden scheinbar alle Ytterbinerde, sowie die Holmin-Terbin-Erde und Yttria aus der Erbinerde entfernt und der durch die Äquivalentbestimmungen für $\overset{III}{R}$ gefundene Wert für die Erbinfraktionen fast konstant[1] geworden, so hat die Erbinerde — wie es scheint, vielleicht gerade durch die Entfernung von verwandten Yttererden — jetzt ihre verhältnismäfsig grofse Beständigkeit verloren und erweist sich als zusammengesetzt. Die Erbinerde kann dann durch salzsaures Anilin in Erden mit verschiedenen Äquivalenten zerlegt werden, so dafs wir nicht berechtigt sind, die Erbinerde als ein besonderes Oxyd, Er_2O_3, zu betrachten.

Die Frage, woraus die Erbinerde besteht, werde ich zu besprechen versuchen, nachdem in den bald folgenden Heften *dieser Zeitschrift* zwei gleichzeitig mit obiger Untersuchung durchgeführte Arbeiten über die Holmin- und die Terbin-Erde zur Veröffentlichung gelangt sind; es werden sich dann die Gesichtspunkte etwas weiter fassen lassen. An dieser Stelle jedoch möchte ich der angenehmen Pflicht nachkommen, meinem früheren Assistenten, Herrn Dr. Karl Hofmann, herzlichsten Dank für die ganz vorzügliche Unterstützung zu sagen, welche derselbe mir bei der Durchführung obiger, mit vieler Arbeit verbundenen Untersuchung zu teil werden liefs.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

[1] Vollständige Konstanz der $\overset{III}{R}$-Werte bei einer gröfseren Anzahl aufeinanderfolgender Fraktionen konnte nie erreicht werden.

Antwort auf Herrn CLASSENS Bemerkungen.

Durch verschiedene Umstände veranlafst, habe ich die bish bekannt gegebenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elekt lyse einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Hierbei ergab si dafs die von Herrn CLASSEN in Vorschlag gebrachten Methoden vielen Fällen weniger brauchbare Resultate ergaben, als die ander Es wurde mir von verschiedenen Seiten mitgeteilt, dafs es allgeme d. h. bei allen, welche sich mit den CLASSENschen Methoden e perimentell beschäftigten, bekannt sei, dafs diese Methoden zu wer brauchbaren Resultaten führten. Die Resultate dieser meiner Ve suche habe ich in der *Zeitschr. angew. Chem.* veröffentlicht, mit d Bitte, meine Vorschläge durch Versuche zu erproben und mit den des Herrn CLASSEN zu vergleichen. Diese Veröffentlichungen hab das Mifsfallen des Herrn CLASSEN gefunden, und derselbe rich gegen meine Versuche im III. Bd. 211 *dieser Zeitschr.* allerdings in ganz nebensächlichen Dingen, die eigentliche Sache gar ni berührende Bemerkungen. Ich bitte die Leser dieser Bemerkung dieselben mit meinen Veröffentlichungen zu vergleichen, und ha eine Gegenbemerkung für um so überflüssiger, als die „eigen Methoden des Herrn CLASSEN durch diese Bemerkungen an Brauchb keit nichts gewonnen haben.

FR. RÜDORFF.

Über die Entwässerung des Kupferhydroxyds und seiner basischen Salze.

Besprechung der Abhandlung von Herren Prof. SPRING und LUCION zu Lüttich.

Von

Dr. B. KOSMANN, Charlottenburg-Berlin.

Im zweiten Bande *dieser Zeitschr.* haben die Herren SPRING und LUCION die Ergebnisse von Versuchen über die Entwässerung des Kupferhydroxyds und seiner basischen Salze veröffentlicht. Diese Versuche sind wesentlich von einem physikalischen Standpunkt aus angestellt, infolgedessen auch bei der Erörterung des Verlaufes und der Ergebnisse der Untersuchungen auf die in Frage kommenden chemischen Energien kaum Rücksicht genommen ist.

Indem die Verfasser gerade das Kupferhydroxyd zum Gegenstande ihrer Untersuchungen wählten, wäre es von vornherein geboten gewesen, herauszustellen, dafs die Fähigkeit dieses Körpers, Wasser aufzunehmen und abzugeben, anderen Metallhydroxyden gegenüber eine verhältnismäfsig geringe ist und derselbe daher zu den am leichtesten zu entwässernden Verbindungen gehört; denn seine Wärmetönung beträgt nur 360 c, nämlich

$$Cu, O, H_2O - Cu, O = Cu(OH)_2$$
$$37520 - 37160 = 360 \text{ c.}$$

Die Temperatur, bei welcher dem Hydroxyd das Wasser in destilliertem Wasser gänzlich entzogen, liegt, wie seitens der Herren Verfasser festgestellt, bei $+ 54^0$ C. Diese Temperatur würde sich durch Berechnung kontrollieren lassen, sobald man die spezifische Wärme des Hydrats $Cu(OH)_2$ kennt.

Indessen unterliegt, wie die Verfasser selbst feststellen, dem letzten Stadium der Entwässerung im Wasser nicht das Hydrat $Cu(OH)_2$, sondern das Hydrat $3CuO . H_2O$; in diesem letzteren ist notwendigerweise das Molekül H_2O fester gebunden als in dem einfachen Hydrat $Cu(OH)_2$, und erleidet infolgedessen die Wasserentziehungsmöglichkeit des Hydrats eine Änderung, eine Erschwerung. Dies zeigt sich aus folgendem: Das Molekülgramm H_2O entwickelt

bei 100° C. $18 \times 100 = 1800$ c, und würden daher 360 c ein
Temperatur von 20° entsprechen, welche sich noch etwas erniedrig
müfste, insofern die spezifische Wärme des Kupferhydroxyds gering
ist als diejenige von Wasser. Wenn daher die Temperatur d
völligen Entwässerung des Kupferhydroxyds bei + 54° liegt,
entspricht diese dem Werte von 972 c, d. h. dem 2,7 fachen von 360
welche Temperatursteigerung einigermafsen damit im Zusammenhan
stehen dürfte, dafs das Molekulargewicht von $Cu(OH)_2 : 2CuO . Cu(OH$
sich wie $97,50 : 256,5 = 1 : 2,63$ verhält.

Die Verfasser haben nun gefunden, dafs ihren Versuchen nic
das Hydrat $Cu(OH)_2$, sondern das höhere Hydrat $CuO . 2H_2O$ od
— nach meiner Deutung — $HCu(OH)_3$ zu Grunde gelegen hat, u
zwar infolge einer, auch von Cross als möglich erwiesenen „R
hydratisation". Diese Rehydratisation mufs nicht sowohl als möglic
sondern vielmehr als die notwendig eintretende Erscheinung bezeichn
werden, welche auf dem Vorgange beruht, dafs in dem in feucht
Atmosphäre befindlichen $Cu(OH)_2$ durch Zuführung von Wärme
Wärmetönung von 360 c eine Erhöhung und dadurch Steigerung
chemischen Energie erfährt, so dafs ein weiteres Molekül H_2O a
genommen und chemisch gebunden wird; aus der Verbindung (Cu(O / H —
entsteht das Hydrat $HCu(OH)_3$. Selbstredend mufs dieses nur loc
gebundene zweite Molekül H_2O wieder abgegeben werden, sob
eine Veränderung des Wärmezustandes eintritt, der die bei d
Aufnahme des zweiten Moleküls H_2O entwickelte Wärmemenge wied
restituiert, und würden die Herren Verfasser, wenn ihnen die
unumstöfslichen thermochemischen Grundsätze vorgeschwebt hätte
nicht zu dem hypothetischen Satze haben gelangen können: „De
Wechsel zwischen Wasseraufnahme und Wasserabgabe würde sic
also nach der herrschenden Temperatur regulieren!" Diese Folgerun
brauchten die Herren Verfasser wahrlich nicht erst zu entdecken
sondern sie ist als ein aus den Thatsachen sich ergebendes Axiom
anzusehen, wie ich dies bereits zuerst 1887 in der *Chem.-Ztg.* Bd.
auf der Naturforscher-Versammlung zu Wiesbaden 1887 und Hal
1891, ferner in der Sitzung der Deutsch. Geolog. Ges., Febru
1892 entwickelt habe, nämlich, dafs die Aufnahme und Entziehun
von Hydratwasser lediglich nur im Zusammenhange und im Gefol
der dabei stattfindenden und für den betreffenden Körper ma
gebenden Wärmeentwickelung betrachtet und verstanden werd
könne; diesen Gesetzen der Wärmentwickelung entspricht natürl

auch die Wirkung der von aufsen an die Körper herangebrachten Temperatureinflüsse. Die jeweilig erzeugte Temperatur bedeutet aber für jeden Körper nicht dasselbe, sondern wird in dem letzteren je nach seiner spezifischen Wärme zur Verwertung gebracht, d. h. weiter geleitet und abgegeben oder aufgespeichert, so dafs der erwähnte Satz der Herren Verfasser die wirkliche Sachlage nur höchst ahnungsweise berührt.

Die Bildung des im Verfolg der Entwässerung entstehenden Hydrats $3CuO.H_2O$ läfst aber im weiteren voraussetzen, dafs auch ein Hydrat $CuO.3H_2O = H_2Cu(OH)_4$ bestehen mufs; denn nur aus dem Vorhandensein eines solchen läfst sich das Zustandekommen des polymeren Hydrats $3CuO.H_2O$ ableiten, indem in den der Verbindung $\begin{matrix} Cu(OH)_2 \\ | \\ 2(H-OH) \end{matrix}$ angegliederten 2 Molekülen Wasser beim Entweichen desselben an Stelle der austretenden Moleküle H äquivalente Moleküle Cu treten und mithin 2 Moleküle H_2 durch 2 Moleküle Cu substituiert werden. Derartige Substitutionen lassen sich in allen Mineralverbindungen nachweisen, wobei die von mir bereits früher erwähnte gesetzmäfsige Erscheinung sich geltend macht, dafs die Fähigkeit der Metalle, in ihren Oxyden und Salzen derartige polymere Verbindungen einzugehen, mit abnehmender Wärmetönung wächst.

Wenn dann die Herren Verfasser anführen, dafs durch Beimengung von trockenem Kupferoxyd die Entwässerung des Kupferhydroxyds beschleunigt werde, indem allem Anschein nach diese Beschleunigung einer katalytischen Wirkung des ersteren zuzuschreiben sei, so dürfte die Rolle des CuO als Katalyt darauf zurückzuführen sein, dafs die spezifische Wärme des CuO eine geringere als diejenige des $Cu(OH)_2$, und dass erstere daher ein stärker wärmeleitender Körper ist als dieses, daher eine schnellere und höhere Erwärmung verträgt als das Hydrat; mit dieser stärkeren Erwärmung aber werden die Temperaturbedingungen, unter welchen das polymerisierte Hydrat bestehen kann, überschritten und das letztere zum Zerfall gebracht.

Die Entwässerung des Kupferhydroxyds mittelst erwärmter Salzlösungen ist ein um vieles verwickelterer Vorgang als diejenige in reinem Wasser. Zunächst tritt eine Bildung basischer Kupfersalze ein, von denen die Chloride das überraschende Ergebnis liefern, dafs die Wirkung der Alkali- bezw. alkalischen Erdchloride eine reduzierende ist, indem das Chlorid in die Chlorürstufe unter gleich-

zeitiger Entwickelung von Wasserstoffsuperoxyd bezw. Kaliumperoxyd übergeführt; es ist dies ein sehr beachtenswertes Ergebnis. Gleichwohl ist den Verfassern in Hinsicht auf den Verlauf der Entwässerung entgangen:

1. Dafs, wenngleich die Einwirkung der Chloride und Sulfate die Entwässerung des Kupfersalzes zu beschleunigen scheint, die letztere dennoch eine verlangsamte ist, weil in dem basischen Salze die Wassermoleküle vermöge der höheren Wärmetönung desselben kräftiger festgehalten werden.

Auf die Deutung der Konstitution basischer Salze hat d[illegible] herrschende mineralchemische Schule bisher überhaupt Verzicht leist[illegible] müssen, indem sie lediglich nur die empirischen Formeln solch[illegible] Verbindungen aufzustellen sich beschränken mufste. Ich habe zue[illegible] die Herleitung dieser Verbindungen aus den Hydraten ihrer einfach[illegible] Salze nachgewiesen (vergl. Verhandlungen des Ver. z. Bef. d. Gewer[illegible] 1891: Die Darstelluug von Cl und HCl aus Chlormagnesium, [illegible] *Zeitschr. deutsch. Geol. Ges.* **42**, 789).

Nach meinen Ausführungen würden den von den Herren V[illegible]fassern dargestellten Salzen

$$\left.\begin{array}{l} Cu_2Cl_2 . CuO . 3H_2O \\ \\ CuSO_4 . 2CuO . 2H_2O \end{array}\right\} \text{ die Formeln zu geben sein: } \left\{\begin{array}{l} Cu_2(OH)_2(HCl)_2 \text{[1]} \\ \quad | \\ Cu(OH)_2 \\ CuSO_4 \\ \quad | \\ 2Cu(OH)_2 . \end{array}\right.$$

Mit anderen Worten: In dem kaustisch wirkenden Chlorid oder Sulfat ist 1 bezw. sind 2 Moleküle $Cu(OH)_2$ aufgelöst.

Die Neutralisationswärme von Cu_2O, $2HClAq$ beträgt 14660 c und diejenige von CuO, SO_3Aq 18800 c, sie liegen mithin bedeutend höher als die Bildungswärme der Verbindung $Cu(OH)_2$. Für die Verbindungen aber

Cu_2O, $2HCl$ ist die Wärmeentwickelung = 49300 c
CuO, SO_3 „ „ „ = 42170 c.

Tritt aber in diese Verbindungen noch ein Körper $Cu(OH)_2$ bezw. $2Cu(OH)_2$ ein, so geschieht dies unter Absorption von Wärme, um deren Menge die Wärmetönung der erzeugten Verbindung sich erhöht.

---

[1] Dafs die Hydrate der Chloride als Oxychloride anzusehen sind, habe ich bereits in den Verhandlungen des Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. a. a. O. ausgesprochen; auf anderem Wege gelangt dazu auch Reychler, Constitutions des solutions salines, *Monit. scient.* **608**, 161, 1892.

Ich will hier nur bemerken, dafs nach F. FISCHER (*Wagners Jahresber.* 1883, 363) sich Kupferchlorid bei etwa 400° in Chlorür und Chlor unter Absorption von Wärme umgesetzt wird:

$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl$$
$$103260\ c = 65760 + 37500\ \text{(absorbiert)}.$$

Es ist hieraus zu schliefsen, dafs die (zur Entwässerung angewendeten) Chloridsalze behufs Bildung des abgeschiedenen basischen Kupferoxychlorürs in wässeriger Lösung eine Wirkung ausüben, welche derjenigen einer Temperatur von 400° nahekommt; sie bleibt gegen diese Temperaturstufe nur um die Wärmedifferenz zurück, um welche die Bildungswärme des Hydrats $Cu_2(OH)_2(HCl)_2$ unter derjenigen des wasserfreien Chlorürs Cu_2Cl_2 liegt, also um

$$Cu_2Cl_2 - Cu_2O,\ 2HCl = 65760 - 49300 = 16460\ c.$$

2) Dafs der Wirkungsgrad der angewendeten Chloride und Sulfatsalze hinsichtlich der ausgeübten Entwässerung auf seine wahren Ursachen nicht zurückgeführt worden ist. Dieser Wirkungsgrad steht in Abhängigkeit von der Molekularwärme der Lösung, ihrer Konzentration (spez. Gew.) und der dadurch bedingten spez. Wärme und Wärmeleitungsfähigkeit. Auf den S. 45 ff. der Thermochemischen Untersuchungen von J. THOMSEN (übernommen in *Handb. d. Thermochemie* von A. NAUMANN, 291—293) befindet sich ein ausgezeichnetes Material, welches mittelst der obenbezeichneten Werte über die Entwässerungsfähigkeit der verschiedenen Salzlösungen Aufschlufs giebt; und wenn die Herren Verfasser dazu aus früheren Ableitungen von mir (*Chem. Zt.* 1887, 903) entnehmen, dafs notwendigerweise die Salze in Lösung mit zunehmender Temperatur sich höher zu hydratisieren streben — was natürlich auf Kosten anderer, leichter entwässerungsfähiger Körper geschieht —, so ist damit die Erklärung gegeben, warum jene Salze mit wachsender Temperatur eine kräftigere Entwässerung auszuüben vermögen, und wie es kommt, dafs KCl stärker wirkt als NaCl, Na_2SO_4 aber und $MgSO_4$ bei wachsender Temperatur eine wechselnde Wirkung haben.

Endlich aber haben sich die Herren Verfasser, da sie doch der Deutung geologischer Thatsachen nachgingen, die Gelegenheit entgehen lassen, auf die Entstehung basischer Chlorid- und Sulfatmineralien ein Streiflicht zu werfen. Es dürfte jedermann auffallen, in wie naher Beziehung die vorliegend gebildeten Salze $Cu_2Cl_2.2H_2O$, $Cu(OH)_2$ und $CuSO_4, 2Cu(OH)_2$ zu dem

	Atakamit	und	Brochantit[1]
von der Formel:	$CuCl_2$		$CuSO_4$
	|		|
	$3Cu(OH)_2$		$3Cu(OH)_2$

stehen.

Man wird sich der Erkenntnis nicht entziehen, daſs, wenn diese Salze, wie z. B. der Atakamit,[2] durch den Einfluſs von Mutterlaugensalzen gebildet werden und nach den vorliegenden Untersuchungen bei Einwirkung derselben auf Kupferoxyd ein Chlorür mit nur 3 Molekülen Cu erzeugt wird, angenommen werden muſs, daſs in der Folge bei diesen Mineralen eine Wasseraufnahme stattfindet, die bezüglich der Oxychlorüre einer Oxydation gleichkommt und den Eintritt von 1 Molekül $Cu(OH)_2$ ermöglicht.

Die Verfasser leiten nun aus ihren Untersuchungsergebnissen den Satz ab: „Die Gegenwart eines Salzes in Wasser bringt eine Wirkung hervor, die mit der einer Temperaturerhöhung vergleichbar ist.“ Um diese Entdeckung zu machen, bedurfte es nicht der vorliegenden Untersuchungen. Diese Wirkung ist längst bekannt aus der Thatsache, daſs der Siedepunkt des Wassers durch Zusatz von Salz erhöht wird und daſs der Siedepunkt von Salzlösungen mit zunehmender Konzentration sich erhöht. Die Herren Verfasser konnten Dieses auch a priori mit viel gröſserer Planmäſsigkeit aus den schon angeführten Tabellen des Thomsenschen Werkes entnehmen, und es scheint denselben unbekannt geblieben zu sein, daſs die Molekularwärme der Lösungen dasjenige Agens ist, durch welches die von den Forschern freudig begrüſste „Temperaturerhöhung“ bedingt wird.

Charlottenburg-Berlin, im Januar 1893.

---

[1] Vergl. *Zeitschr. Deutsch. Geolog. Ges.* **42**, 791.

[2] Ochsenius, *Die Bildung des Natronsalpeters,* Stuttgart 1887, 51.

Zur Geschichte der komplexen anorganischen Säuren.

Von

F. Kehrmann.

Zur Abwehr gegen Herrn C. Friedheim.

Zwei kurze sachliche Bemerkungen in meiner kürzlich veröffentlichten vorläufigen Mitteilung[1] über Phosphormolybdänsäuren gaben Herrn C. Friedheim Veranlassung zu einer zehn Seiten langen Erwiderung,[2] deren wesentlicher Inhalt in der grundlosen Annahme gipfelt, ich habe ihm gegenüber irgendwelche Prioritäts-Reklamation bezüglich der Strukturformeln der komplexen Säuren, sowie bezüglich der Benennung „kondensierte“ Säuren machen wollen. Zur Charakterisierung dieser Erwiderung könnte der kurze Hinweis genügen, dafs mir diese Absicht vollständig fern gelegen hat.

Mein erster Hinweis, gegen den Herr Friedheim polemisiert, bezweckt weiter nichts, als lediglich die Feststellung der Thatsache, dafs ich vor fünf Jahren die heute von Herrn Eriedheim befürwortete „Formel“ vorgeschlagen habe. An diese Feststellung irgend ein Urteil zu knüpfen, ist mir nicht eingefallen. Herr Friedheim unterscheidet meines Erachtens nicht genügend zwischen der Formel an sich und der Vorstellungsweise des chemischen Vorganges, welche zur Aufstellung dieser Formel geführt hat. Dafs unsere Formeln der betr. Phosphormolybdänsäure identisch sind, wird aufser vielleicht Herrn Friedheim niemand leugnen. Ob wir in der Auffassung des Zustandekommens, resp. dessen, was Herr Friedheim „Interpretation“ nennt, übereinstimmen, diese Frage ist von mir gar nicht berührt worden und wird auch erst gelegentlich der Mitteilung von Herrn Boehms Versuchen von mir berührt werden.

---

[1] *Diese Zeitschrift* **8**, 76. [2] *Diese Zeitschrift* 3, 255.

Übrigens ist zu betonen, dafs mein heutiger Standpunkt v dem vor fünf Jahren von mir eingenommenen verschieden ist, d demnach mein Hinweis nur in historischem Sinne zu verstehen i Meine vorletzte Veröffentlichung[1] hat auch Herrn FRIEDHEIM darüb nicht im Zweifel gelassen. Die Polemik FRIEDHEIMS gegen mein ersten Hinweis ist demnach gegenstandslos.

Nicht anders steht es mit seiner Polemik gegen meinen zweit Hinweis, dafs ich mich der Bezeichnung „kondensierte" Säuren meiner vorletzten Veröffentlichung[3] bedient habe. Auch hier ha ich keinerlei Prioritäts-Reklamation gemacht oder irge eine Meinungsäufserung an die Feststellung dieser Tha sache geknüpft. Alle Bemerkungen Herrn FRIEDHEIMS bezügli dieses Punktes sind deshalb nicht angebracht.

Herr FRIEDHEIM macht mir ferner einzelne Vorhaltung welche sich zum Teil aus seiner unrichtigen Auffassung mei Bemerkungen erklären und daher entschuldbar sind, zum T aber nicht gerechtfertigt werden können.

Seite 256, Zeile 7 von oben, hält mir Herr FRIEDHEIM vor, „i habe vier seiner Abhandlungen in meiner Zusammenstellung d Litteratur der komplexen Säuren mit Stillschweigen übergange Da meine Litteratur-Angaben bezüglich des Gesamtgebiet der komplexen Verbindungen keinen Anspruch auf Vollständigk machen wollen, ist eine Rechtfertigung meines Verhaltens nicht nöt

Gleich darauf sagt Herr FRIEDHEIM, ich habe „jetzt wied betont, der Erste gewesen zu sein, der derartige Forme (wie ich dieselben seinerzeit gegeben habe) zur Erklärung d komplexen Säuren herbeigezogen hätte. — Wo habe diese Behauptung schon früher, und wo habe ich dieselbe je „wieder" aufgestellt? — Ebenso überraschend ist die auf derselb Seite, letzte Zeile, stehende Angabe, „ich hätte die Formel d Phosphormolybdänsäure irgendwo als mein Eigentum bezeichnet dieses ist nirgends geschehen. Der von FRIEDHEIM besonde hervorgehobene Umstand, dafs ich die Arbeiten SPRENGERS, KLEI und so weiter zitiere, hätte ihn in der Auffassung meiner B merkungen, welche sich in seiner langen Polemik kundgiebt, stut machen sollen; es ergiebt sich doch daraus, dafs ich diese Arbeit gelesen habe. Ich glaube endlich kaum, dafs jemand Herrn FRIE HEIM vorgeworfen hat, sich „als Urheber der Kondensationstheo

---

[1] *Diese Zeitschrift* 1, 423.

für die komplexen Säuren" hingestellt zu haben; trotzdem verteidigt er sich hiergegen.[1]

Am Schlusse seiner „Erwiderung" teilt Herr FRIEDHEIM noch als neu mit, dafs Herr Prof. FINKENER bereits diejenige Klasse von Verbindungen entdeckt habe, mit deren Erforschung sich Herr BOEHM auf meine Veranlassung seit einiger Zeit beschäftigt. Die betreffende Mitteilung FINKENERS[2] lautet wörtlich folgendermafsen:

„Es existieren einige Natronsalze, welche auf $1 P_2O_5 : 18MO_3$, $(3 - x) Na_2O$ und $(25 + x) H_2O$ enthalten. Dieselben sind gelb und leicht löslich. Die Lösung bleibt auf Zusatz von salpetersaurem Ammon klar, durch darauffolgendes Vermischen mit viel Salpetersäure scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, aber auch dieser enthält auf $1P_2O_5$, $24MO_3$." — Fragt man sich, ob diese Angaben FINKENERS ausreichend sind, um daraufhin ohne weiteres die Identität jener Verbindungen mit irgend welchen anderen zu behaupten, so kann die Antwort nur lauten: „Ganz gewifs nicht."

Obige kurze Mitteilung soll die Bemerkungen von C. FRIEDHEIM „zur Geschichte der komplexen anorganischen Säuren" ergänzen, beziehungsweise zum Teil richtigstellen, so dafs ein möglichst richtiger Einblick in die Entwickelung dieses Arbeitsfeldes gewahrt bleibt.

Aachen, Fastnachts-Montag, 13. Febr. 1893.

Anorganisches Laboratorium der techn. Hochschule.

---

[1] Bei dieser Gelegenheit möchte ich mich gegen die mir auf Seite 262 Zeile 8 von unten, gemachte Insinuation verwahren, als ob ich jemals Herrn FRIEDHEIM gegenüber irgend ein Arbeitsgebiet „reklamiert" hätte. Warum schliefst Herr FRIEDHEIM das Wort „reklamiert" in Gänsefüfschen ein? Mein von Herrn FRIEDHEIM angeführter Brief enthält keinerlei Reklamation, sondern lediglich einen Vorschlag, dessen Annahme oder Zurückweisung ganz im Belieben des Herrn FRIEDHEIM stand. Da ich aus seiner Antwort ersah, dafs er Gründe hatte, meinen Vorschlag nicht anzunehmen, so hielt ich es für das Beste, seinen Standpunkt zu acceptieren, da derselbe jedenfalls einer durch persönliche Rücksichtnahme unbeeinflufsten, lediglich den wissenschaftlichen Fortschritt zum Ziele nehmenden Forschungsweise günstig ist.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1638.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über Diffussionserscheinungen an Niederschlagsmembranen, von Paul Walden. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 699—732.)

Danach vermögen sowohl Elektrolyte, als auch Nichtelektrolyte die Niederschlagsmembranen zu durchwandern. Am leichtesten treten durch die Membrane die Säuren und die Salze einsäuriger Basen mit einbasischen Säuren, während die Salze mehrsäuriger Basen und mehrbasischer Säuren sehr wenig oder gar nicht diffundieren. Die Durchgangsfähigkeit der verschiedenen Verbindungen hängt ab nicht sowohl von der Zahl und dem Gewicht der Atome, als vielmehr von der Natur und der Anordnung der Komponenten. Obgleich durch die Membranen eine partielle Absiebung der Salze durchführbar ist, so können die Niederschlagsmembranen doch nicht als „Atomsiebe" (cf. M. Traube) für sämtliche Elektrolyte dienen. Ferner geht die Diffusion der freien Säuren parallel den Affinitätskonstanten und ist nur in geringem Mafse abhängig von der Komplexität derselben. Endlich passieren die verschiedenen einsäurigen Alkalisalze die Niederschlagsmembran in der Reihenfolge der elektrischen Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Jonen. Doch ist der Verfasser nicht geneigt, anzunehmen, dafs bei den Elektrolyten die diosmotischen Vorgänge wesentlich durch die Jonen bedingt werden. *Hofmann.*

Experimentelle Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit, von G. Carbonelli. (*A. Soc. Ligustica* **4**, 10, nach *Chem. Cblt.*)

Diese vorläufigen Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs parallelepipedisch geschnittene Krystalle bis auf die Basis mit Paraffin überzogen und diese freie Krystallfläche bei sehr schneller Erneuerung des Lösungsmittels der Auflösung ausgesetzt wurde. *Hofmann.*

Studien zur Theorie der Lösungen, von L. Natanson. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 748—781.) *Hofmann.*

Über das Leitungsvermögen der Lösungen, von D. Konowaloff. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **24**, 440—450.) *Brauner.*

Über das elektrische Leitungsvermögen des Palladiumhydrürs, von A. Krakau. (*Prot. d. russ. phys. chem.-Ges.* 1892. 627—629.)

Der elektrische Widerstand nimmt gleich vom Anfang der Wasserstoffabsorbtion zu und erreicht sein Maximum, sobald das Pd das 35fache Volum an Wasserstoff absorbiert hat. *Brauner.*

Elektrisches Leitungsvermögen und Gefriertemperatur wässeriger Lösungen einiger Fluoride, von A. Speranski. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **24**, 304—309.)

Die folgenden Fluoride existieren in wässerigen Lösungen wenigstens zum Teile als Doppelmoleküle R_2F_6: Fe_2F_6, Cr_2F_6, Al_2F_6. Die Lösung des violetten

Chromfluorids leitet die Elektrizität besser, als diejenige der grünen Modifikation. *Brauner.*

Über eine Beziehung zwischen der Molekularwärme und der dielektrischen Konstante, von Runolfsson. (*Compt. rend.* **115**, 1066—1068.)

Das Produkt aus dem Molekulargewicht und der spezifischen Wärme dividiert durch die dielektrische Konstante (6,8) ist konstant (bei gegebener Temperatur); man kann danach, wie Verfasser an einigen festen und flüssigen Körpern zeigt, die dielektrische Konstante k, bezw. den Refraktionsindex $\sqrt{k}$ aus dem Molekulargewicht M und der spezifischen Wärme C annähernd berechnen: $k = \frac{MC}{6,8}$.

Rich. Jos. Meyer.

Über die thermoelektrischen Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten, von H. Bagard. (*Compt. rend.* **116**, 27—29.)

Verfasser studierte bei wechselnden Temperaturen den Einflufs der Konzentration auf die elektromotorische Kraft zweier Elektrolyte, welche durch zwei Lösungen desselben Salzes ($ZnSO_4$) von verschiedenem Gehalt gebildet wurden. Je gröfser die Differenz in der Konzentration, desto gröfser die elektromotorische Kraft. Weitere Folgerungen ergiebt die graphische Darstellung der Beobachtungen.

Rich. Jos. Meyer.

Eine elektrolytische Theorie der Dielectrica, von A. P. Chattok. (*Phil. Mag.* **34**, 461—468.) *F. W. Schmidt.*

Über die Vergleichbarkeit polarimetrischer Messungen, von F. Lippich. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **12**, 333—342.)

Angesichts der grofsen Genauigkeit, welche mit den Halbschattenapparaten (cfr. *Wiener Ber.* **99**, 695) dem Prinzipe nach erreichbar ist, sowie angesichts der grofsen Zirkulardispersion des Quarzes empfiehlt Verfasser die Homogenität des Natriumlichtes zu vergröfsern. Dies geschieht dadurch, dafs das Licht nacheinander eine Lösung von Kaliumbichromat und eine solche von Uranosulfat zu durchlaufen hat. *Hofmann.*

Über thermodynamische Potentiale, von L. Natanson. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 733—747.)

Notiz über eine Beobachtung von Gerlach über den Siedepunkt einer Lösung von Glaubersalz. (*Chem. News.* **65**, 248.) *Hofmann.*

Über die Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten unter gleichem Druck, von S. Young. (*Phil. Mag.* 510—515.)

Modifikation von Beckmanns Siedepunktsmethode zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Körper in Lösungen, von J. Sakurei. (*Journ. chem. soc.* **62**, 989—1003.) *F. W. Schmidt.*

Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen, von Spencer Umfreville Pickering. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 3434—3440.)

Allgemeine Besprechung der Resultate aller früheren Untersuchungen. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 1099, 1314, 1589, 1854, 2012, 2518.) *Moraht.*

Über die Bestimmung des kritischen Volums, von S. Young. (*Phil. Mag.* **34**, 503—507.)

Über die Bestimmung der kritischen Dichte, von S. Young. (*Phil. Mag.* **34**, 507—510.) *F. W. Schmidt.*

Anorganische Chemie.

Kritische Zurückführung der Fundamentalbestimmungen von Stas au[illegible] die Kaliumchloratmethode, von G. Hinrichs. (*Compt. rend.* 11[illegible] 1074—1078.)

Verfasser behauptet, dafs sämtliche Atomgewichtsbestimmungen von Sta[illegible] der wissenschaftlichen Schärfe entbehren, da die Hauptgrundlage seiner Berech[illegible] nungen: nämlich die Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffes aus de[illegible] Zersetzung bestimmter Gewichtsmengen Kaliumchlorat in KCl und O infolg[illegible] angeblicher Ungenauigkeit dieser Methode unzuverlässig sei. Es sind nämli[illegible] die von Stas bei seinen 8 Bestimmungen gefundenen Atomgewichtswerte für abhängig von der angewandten Gewichtsmenge $KClO_3$! Wächst diese, so fall[illegible] bei der Bestimmung auf trockenem Wege die Atomgewichtswerte; umgekeh bei der auf nassem Wege. Aus diesem Grunde hätte also Stas das Mittel aus dies[illegible] 8 Versuchen: $O = 15.9806$ nicht als richtig annehmen dürfen; thatsächlich ergi[illegible] sich aus seinen eigenen Zahlen, dafs Stas für O genau 16 hätte finden müss[illegible] wenn er etwa 30—35 g $KClO_3$ zu einer Bestimmung angewandt hätte. (Li[illegible] hier nicht doch vielleicht eine, wenn auch merkwürdige, Zufälligkeit vor? D. R[illegible]

Rich. Jos. Meyer.

Ein Versuch über die Zerlegung des Wassers, von P. Meutzner. (*Zeits[illegible] physik. chem. Unterr.* **6**, 32.)

Wasserdampf wird durch eine Kugelvorlage und von ihr nach einer gew[illegible] lichen Verbrennungsröhre geleitet, welche mit Eisendraht beschickt ist. D[illegible] Röhre wird durch einen Schwarzblechmantel geschützt und mit einer Röhre[illegible] lampe zu 4 Brennern erhitzt.

Hofmann.

Zersetzung des Wasserdampfs durch Magnesium, von Max Rosenfeld (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 59—60.)

Als Verbesserung eines früher (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, 161) beschriebenen Vorlesungsversuches und Reklamation gegen den gleichen Versuch von G. T. Moody (*Proc. chem. soc.* [1891] 20) über die Verbrennung von Magnesium im Wasser-dampf empfiehlt Verfasser die Anwendung von Magnesium-Pulver anstatt Draht (Bandform).

Moraht.

Über den Umsatz von Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff, von J. A. Harker. (*Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 673—697.)

Die Reaktion: $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$ ist bekanntlich umkehrbar. Mittels[illegible] eines sinnreichen Apparates prüft Verfasser die Teilung des Wasserstoffes zwisch[illegible] Sauerstoff und Chlor und findet dabei das Guldberg-Waagesche Gesetz annähernd bestätigt.

Hofmann.

Die elektrischen Eigenschaften reiner Substanzen. — 1. Teil: Die Darstellung von reinem Stickstoff, nebst Versuchen zu dessen Kondensation, von R. Threlfall. (*Phil. Mag.* **35**, 1—35.)

Die Versuche Threlfalls lassen sich dahin zusammenfassen, dafs reine[illegible] Stickstoff, welcher in kontinuierlicher Weise nach besonderer Methode dargestell[illegible] wurde, auch bei einer Temperatur von — 10° und ungefähr 8 mm Druck durch irgendwelche Art des Funkens nicht kondensiert wird, dafs ferner bei Gegenwart von Quecksilber eine Verbindung von Quecksilber mit Stickstoff entsteht, die wahrscheinlich mit dem Nitrid von Plantamour identisch ist. Die Mengen-verhältnisse des gebildeten Nitrides sind aber so unregelmäfsig, auch unter sonst

ganz gleichen Versuchsbedingungen, dafs die Vermutung nahe liegt, die Bildung desselben werde durch eine anders nicht nachweisbare Spur irgend einer Beimengung verursacht. Das Nitrid ist dissocierbar; jedoch ist unter den Bedingungen der Versuche die Dissociation nicht vollkommen umkehrbar, obwohl genügendes Erhitzen das Nitrid vollständig zersetzt. Schliefslich konnten bei den Erscheinungen der Entladung in Stickstoff Veränderungen wahrgenommen werden, die einesteils auf sehr geringe Temperaturschwankungen und vielleicht auch Schwankungen der elektromotorischen Kraft zurückzuführen sind. *F. W. Schmidt.*

Die Flamme vom brennenden Stickstoff, von W. Crookes. (*Chem. News.* **65**, 301.)

Die Induktionsströme, welche bei 130maligem Wechsel in der Sekunde durch einen Hauptstrom von 65 Volt und 15 Ampère erzeugt wurden, brachten in einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff eine bogenartige Flamme zwischen den Polen hervor, welche, durch einen Luftzug ausgeblasen, sich durch eine Wachskerze wieder entzünden liefs. Das Spektrum der Flamme ist schwach und kontinuierlich ohne Streifen. Die Temperatur übersteigt die einer guten Lötrohrflamme. Produkte der Verbrennung sind Oxyde des Stickstoffs. *Hofmann.*

Über die Ursache der verschiedenen Färbungen von salpetriger Säure, von L. Marchlewski. (*Chem. News.* **66**, 271—273.)

Verfasser verteidigt seine Ansichten gegenüber denjenigen von Veley (vergl. *diese Zeitschrift* **2**. 18.) *F. W. Schmidt.*

Imidosulfonate, von E. Divers und T. Haga. (*Journ. chem. soc.* **62**, 943—988.)

Dargestellt wurden folgende Körper: Imidosulfonsäure, $NH(SO_3H)_2$; dieselbe liefs sich nur in wässeriger Lösung erhalten. — Diammoniumimidosulfonat, $NH(SO_3NH_4)_2$, monosymmetrische Prismen. — Triammoniumimidosulfonat, $NH_4.N(SO_3NH_4)_2.H_2O$; das wasserfreie Salz ist identisch mit Rose's Sulfatammon. — Imidosulfonamid, $NH(SO_2.NH_2)_2$. — Dikaliumimidosulfonat, $NH(SO_3K)_2$. — Trikaliumimidosulfonat, $NK(SO_3K)_2.H_2O$. — Dinatriumimidosulfonat, $NH(SO_3Na)_2$, grofse rhombische Prismen. — Trinatriumimidosulfonat, $NNa(SO_3Na)_2.H_2O + 11H_2O$. — Pentanatriumammoniumimidosulfonat, $H_2O.Na_5NH_4N_2(SO_3)_4.7H_2O$; die Substanz krystallisiert auch mit 2½ Mol. Wasser. — Hydriumnatriumammoniumimidosulfonat-Nitrat, $NH(SO_3NH_4)_2.NaNO_3$. — Hydriumnatriumkaliumimidosulfonat-Nitrat, $NaNO_3.KNO_3.2NH(SO_3K)_2$. — Baryumimidosulfonat, $Ba_3N_2(SO_3)_4.5H_2O$. — Baryumhydriumimidosulfonat, $BaNH(SO_3)_2.H_2O$. — Baryumammoniumimidosulfonat, $Ba_4(NH_4)_2N_4(SO_3)_8.8H_2O$. — Baryumkaliumimidosulfonat; dieses wurde nicht analysiert. — Baryumnatriumimidosulfonat, $8BaNaN(SO_3)_2.H_2O + Ba_3N_2(SO_3)_4.5H_2O$. — Normales Calciumimidosulfonat, $Ca_3N_2(SO_3)_4$ — Calciumhydriumimidosulfonat, das nicht analisiert wurde. — Ebenso Calciumammoniumimidosulfonat. — Calciumnatriumimidosulfonat, $CaNaN(SO_3)_2.3H_2O$, dem die Konstitution:

$$\begin{array}{ccccccc} & & SO_2 - & Ca & - SO_2 & & \\ & & | & & | & & \\ NaSO_3 & - & N & - Ca - & N & - & SO_3Na \end{array}$$

zugeschrieben wird. — Normales Bleiimidosulfonat, $Pb_3N_2(SO_3)_4$ scheint nicht zu existieren, dagegen das Salz $NH(SO_3)_2Pb$ in wässeriger Lösung darstellbar zu sein. Ferner wurden erhalten: Hemihydroxybleiimidosulfonat, $HOPb—N(SO_3—PbOH)_2$, glänzende, mikroskopische Prismen. — ⁵/₃-Oxybleiimidosulfonat, $(HOPb)_3N(SO_3)_2.PbO$ resp. $Pb(OH)_2$. — Trisilberimidosulfonat, $AgN(SO_3Ag)_2$. — Disilbernatriumimidosulfonat, $Ag_2NaN(SO_3)_2$. — Silberdinatriumimidosulfonat $AgNa_2N(SO_3)_2$. — Queck-

silberbaryumimidosulfonat, $HgN_2(SO_3)_4Ba_2$. — Quecksilberdihydriumimidosulfon... (nicht analysiert) — Oxymercurihydriumimidosulfonat, $NH(SO_3)_2Hg_3O_2$. — Mercur... dinatriumimidosulfonat, $HgN_2(SO_3Na)_4.6H_2O$. — Oxymercurinatriumimidosulfon... $OHg_2N(SO_3)_2Na.(H_2O)_2$. — Oxymercurihydriumimidosulfonat, $O_2Hg_3NH(SO_3)_2$. D... drei letzteren Salzen schreiben DIVERS und HAGA die Konstitution:

$$Hg\begin{cases}N(SO_3Na)_2\\N(SO_3Na)_2\end{cases},\quad Hg\begin{cases}N(SO_3Na)_2\\N(SO_3.Hg.O)_2Hg\end{cases}.,\quad NH(SO_3.Hg.O)_2Hg$$

zu. Schliefslich konstatieren sie noch, dafs RASCHIG die von ihnen vertre...en Auffassung der Reaktion zwischen Oxyamidosulfonaten und Ätzalkalien t...otz früherer entgegengesetzter Ansicht jetzt für richtig hält. *F. W. Schmidt.*

Vorläufige Mitteilung über die Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Sulfate, von W. R. HODGKINSON und C. C. TRENCH. (*Chem. News.* **66**, 223.) *F. W. Schmidt.*

Einwirkung von trockener schwefliger Säure auf Oxysalze, von W. R. HODGKINSON. (*Chem. News.* **66**, 199.)

Die früher nur in qualitativer Richtung verfolgte Reaktion wird nun auch quantitativ untersucht. *F. W. Schmidt.*

Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von Sulfiten und Thiosulfaten, von A. COLEFAX. (*Journ. chem. soc.* **62**, 1083—1087.)

Verfasser fand, dafs Jod auf eine Lösung von Alkali-Sulfiten oder Thiosulfaten einwirkt unter Bildung von Sulfat und Tetrathionat; irgendwelche Bildung von Trithionat wird verursacht durch eine sekundäre Umsetzung zwischen Sulfat und Tetrathionat. Bei der Einwirkung von Jod auf eine in molekularen Verhältnissen gemischte Lösung der Sulfite mit den Thiosulfaten oxydiert sich ersteres etwas rascher, als letzteres in Tetrathionat verwandelt wird.

F. W. Schmidt.

Über das spezifische Gewicht des Kohlenoxyds und das Atomgewicht des Kohlenstoffs, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* **115**, 1072—1074.)

Die Dichte des Kohlenoxyds wurde übereinstimmend mit früheren Bestimmungen zu 0.9670, das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 11.913 gefunden.

Rich. Jos. Meyer.

Über ein Kohlenstoffchlorojodid, von A. BESSON. (*Compt. rend.* **115**, 1078—1079.)

Man erhält die Verbindung CCl_3I, wenn man Schwefelkohlenstoff mit einem Ueberschufs von Chlorkohlenstoff gemischt bei 0° langsam mit Aluminiumjodid versetzt, nach längerer Zeit filtriert, mit verdünntem Alkali wäscht, trocknet und fraktioniert. Siedepunkt: 142°, Schmelzpunkt: —19°; spezifisches Gewicht: 2.36 bei 17°; bei der Destillation zersetzt sich der Körper teilweise in C_2Cl_6 und Jod; sein Dampf riecht aromatisch und greift die Schleimhäute an.

Rich. Jos. Meyer.

Die Löslichkeit verschiedener anorganischer Salze in Aceton, und von Aceton in Dextroselösungen, von W. H. KRUG und K. P. MC ELROY (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 184—186.) *Moraht.*

Methyl- und Äthylalkohol als Lösungsmittel, von G. LOBRY DE BRUYN. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 782—789.) *Hofmann.*

annatrium als Begleiter des Cyankaliums, von Thos. B. Stillman. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 467—469.)

Das Cyankalium des Handels enthält etwa 17% Cyannatrium. *Moraht.*

ie Bildungsweise der Alkalikarbonate in der Natur, von E. W. Hilgard. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 3624—3630.)

Die natürlichen Alkalikarbonate sind einfach durch Wechselwirkung von auberaalz und Kochsalz mit Calciumkarbonat bei Gegenwart überschüssiger »hlensäure entstanden. Experimentelle Prüfung des Grades obiger Umwandlung verschieden konzentrierten Lösungen. *Moraht.*

»er die Verbreitung des Calciums und Magnesiums in der Natur und über einige Reaktionen ihrer Salze, von N. N. Ljubavin. (*Journ. d. russ. phys-chem. Ges.* **24**, 389—423.)

Diese ausgedehnte Arbeit enthält eine Reihe interessanter analytischer That:hen, die sich im Auszuge kaum wiedergeben lassen. Der Verfasser bestimmt a. die Löslichkeit des Calciumcarbonats im Wasser und findet sie zu »094 g im Liter bei gewöhnlicher Temperatur, eine geringere Zahl, als sie von leren Autoren gefunden wurde. Das zur Löslichkeitsbestimmung verwendete gnesiumcarbonat war $MgCO_3 + 3H_2O$. Bei 26° löste sich eine 0.0812% O entsprechende Menge, unter Zersetzung des normalen Carbonats. Magnesium-bonat zersetzt sich mit einer Lösung von Chlorcalcium zu Calciumcarbonat l Chlormagnesium, während sich Calciumcarbonat zu einer Lösung von Chlorgnesium nahezu indifferent verhält. *Brauner.*

»er die Zinkate der Erdalkalien, von G. Bertrand. (*Compt. rend.* **115**, 939—941.)

Durch Zusatz einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung zu einem Überschufs n Kalkwasser, Aufnehmen des entstehenden Niederschlages mit Ammoniak und ehenlassen über Schwefelsäure erhält Verfasser die krystallisierte Verbindung $_2BaH_2O_3 + 4H_2O$. Aus der Umsetzung einer Lösung von 150 g Strontian-'drat, bezw. 250 g Barythydrat in 1,5 Liter Wasser mit einer Lösung von 100 g nksulfat in 500 ccm 10% Ammoniak werden neben Krystallen von Strontian-'drat, bezw. Barythydrat und Zinkoxydhydrat, die Krystalle der betreffenden nkate erhalten. Sie haben die Zusammensetzung $Zn_2SrH_2O_3 + 7H_2O$, bezw. $_2BaH_2O_3 + 7H_2O$. Aus der Konstitution dieser Verbindungen:

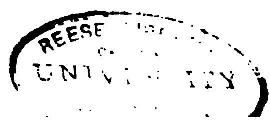
$$HO - Zn - O - M^{II} - O - Zn - OH + n(H_2O)$$

lgert Verfasser, dafs die beiden Hydroxylgruppen von $Zn(OH)_2$ nicht gleich-artig durch Metalle vertreten werden können.

(Der Verfasser hat nur bei dem Kalksalze eine unbefriedigende Beleg-alyse für die Formel gegeben. Der Ref.) *Rosenheim.*

ie Umwandlung fester Körper im Vacuum durch Metalldämpfe, von H. N. Morse und John White. (*Amer. chem. Journ.* **14**, 314—315.)

Zinkoxyd, das für sich im Vacuum stark erhitzt ward, gab kein Gas ab. it Zink erhitzt, lieferte es Stickoxyd, welches aus geringen beigemengten Nitrat-engen stammte. Ebenso verhalten sich Magnesium- und Kadmiumoxyd. Be-rkenswert ist, dafs Stickoxyd von frisch bereiteter alkalischer Pyrogallollösung sorbiert wird, weshalb es früher für Sauerstoff gehalten ward. Zink vermag starker Hitze Stickoxyd kaum zu reduzieren. *Moraht.*



Notiz über Reinigung des Quecksilbers, von W. JAEGER. **Mitteilung aus** der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **12**, 354—356.)

Eine Lösung von Merkuronitrat wird in geeigneten Zellen durch den galvanischen Strom zersetzt. Zur Darstellung des Merkuronitrats dient Quecksilber von Idria, welches zuvor durch zweimalige Destillation im Vacuum gereinigt wird. In dem elektrolytisch erhaltenen Quecksilber konnte keine Verunreinigung durch Schwermetalle aufgefunden werden. *Hofmann.*

Beschreibung eines neuen elektrischen Ofens, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **115**, 1031—1033.)

Der sehr einfach konstruierte Ofen, welcher im wesentlichen nur aus zwei übereinander liegenden Kalkplatten besteht, deren untere zur Aufnahme der Substanz, sowie der aus Kohle bestehenden Elektroden dient, gestattet mit Hilfe eines Flammenbogens von 450 Ampères und 70 Volts eine Temperatur von 3000° zu erreichen. Bei 2500° krystallisieren Kalk, Strontian und Magnesia in wenigen Minuten; bei 3000° wird Kalk flüssig wie Wasser, während die Kohle der Elektroden gröfsere Mengen zu metallischem Calcium reduziert, welches wiederum ein bei Rotglut flüssiges Kohlenstoffcalcium liefert; Cr_2O, Fe_2O_3, Fe_3O_4 schmelzen bei 2250° sofort; U_2O_3 giebt lange Prismen von UO; bei 3000° konnten mit Leichtigkeit 120 g metallischen Urans erhalten werden. — Die Oxyde von Ni, Co, Mn, Cr wurden bei 2500° mittelst Kohle sofort reduziert. *Rich. Jos. Meyer.*

Einwirkung hoher Temperaturen auf Metalloxyde, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **115**, 1034—1036.)

Mit Hilfe des im vorigen Referate beschriebenen Ofens werden Kalk, Strontian, Baryt, Magnesia und Thonerde geschmolzen und beim Erkalten in schönen Krystallen erhalten; bei höheren Stromspannungen verflüchtigt sich sowohl Thonerde als auch Borsäure vollkommen. Die in der Hitze beständigen Oxyde der Eisengruppe lieferten geschmolzene Massen mit krystallisierten Partien; Titansäure gab schwarze Krystalle von TiO, welche sich bei hoher Temperatur verflüchtigten. *Rich. Jos. Meyer.*

Spezifische und Schmelzwärme des Aluminiums, von J. PIONCHON. (*Compt. rend.* **115**, 162—165.)

Die spez. Wärme des Al beträgt kurz vor der Verflüssigung 0.2894, nach derselben 0.308. Die Schmelzwärme beträgt 80 Kalorien, ist also gleich der des Wassers. *Hofmann.*

Über einige Versuche betreffend die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Wasser. Mitteilung der phys.-techn. Reichsanstalt. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **12**, 419—422.)

Danach wird Aluminium von Wasser verschiedener Zusammensetzung angegriffen; am stärksten von warmem Leitungswasser, am schwächsten von kaltem destillierten Wasser. Die Korrosion verbreitet sich auch in das Innere des Metalles. Gegen Witterungseinflüsse scheint es widerstandsfähiger zu sein. *Hofmann.*

Die Einwirkung von Antimon auf Salzsäure, von A. DITTE und R. METZNER. (*Compt. rend.* **115**, 936—939.)

Verfasser zeigen experimentell, dafs ganz reines metallisches Antimon, aus Trichlorid durch Zink gefällt, von reiner Salzsäure jeder Konzentration und auch von gasförmiger Salzsäure sowohl bei gewöhnlicher, wie bei erhöhter Temperatur

nicht angegriffen wird, und dafs kein Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Ganz anders verhält es sich, sowie die Salzsäurelösung Sauerstoff enthält; dann geht binnen kurzem Antimon in Lösung, allerdings auch ohne dafs freier Wasserstoff auftritt. Dieses Ergebnis läfst sich auch aus den thermochemischen Gleichungen ableiten. Die Reaktion zwischen Antimon und Salzsäuregas müfste nach der Gleichung verlaufen:

$$Sb + 3HCl = SbCl_3 + 3H + [91.4 - 3.22.0] = [+ 25.4].$$

Auf jedes Atom Chlor würden also + 8.5 in Freiheit gesetzt, und diese sehr wenig exothermische Reaktion kann erst bei einer ziemlich hohen Temperatur eintreten, bei der das Glas schon von der Salzsäure angegriffen würde, mithin die Reaktionsbedingungen modifiziert sind.

Sowie Sauerstoff in der Lösung ist, gestaltet sich die Gleichung:

$$2Sb + 3O + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O + [2.91.4 + 3.58.2 - 3.22] = [+ 225.4].$$

Diese viel stärker exothermische Reaktion wird sich viel leichter vollziehen und wird meistenteils eintreten, da die Gegenwart des Sauerstoffes sehr schwer zu vermeiden ist; Antimon nimmt sowohl in feuchtem wie in trockenem Zustande an der Luft sehr leicht Sauerstoff auf (Oxydationswärme auf 1 Atom Sauerstoff = + 55.8 Kalorien). *Rosenheim.*

Darstellung von metallischem Chrom durch die Elektrolyse, von Em. Placet. (*Compt. rend.* **115**, 945.)

Vorläufige Mitteilung, dafs durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Chromalaun unter Zusatz von Alkalisulfat und Schwefelsäure am negativen Pol eine reiche Ausbeute von reinem metallischen Chrom erhalten wird. Das schöne, sehr widerstandsfähige Metall (sowohl gegen atmosphärische Einflüsse wie gegen Säuren und Alkalicarbonate) giebt zahlreiche Legierungen und schlägt sich auch auf anderen Legierungen und Metallen (Messing, Kupfer, Eisen) fest nieder, so dafs seine ausgedehnte Anwendung in der Galvanostegie zu erwarten ist.

Rosenheim.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumbichromat, von G. C. Schmidt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2917—2918.)

Bei der Einwirkung warmer konzentrierter Salpetersäure auf Kaliumbichromat bildet sich nur tri- oder tetrachromsaures Kali, nicht die von Darmstädter (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **4**, 117 [1871]) beschriebenen Verbindungen nitrodichromsaures Kalium $CrO_2{}^{OK}_{NO_2}CrO_3$ und nitrotrichromsaures Kalium $CrO_2{}^{OK}_{NO_2}2CrO_3$. Letzterer hatte ein Gemenge von trichromsaurem Kali und Salpeter in Händen. Dieses geht schon aus den früheren Untersuchungen von E. Jäger und G. Krüss (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 2037) hervor. *Moraht.*

Über den Einflufs der Hydratation auf die Löslichkeit, von N. S. Kurnakoff. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1892, 629—631.)

Verfasser untersuchte die Löslichkeitsverhältnisse der Roseo-Pentaminsalze des Typus $MX_3.5NH_3.H_2O(M = Co, Cr, Ir)$ im Vergleich mit den Purpureo-Pentaminsalzen $MX_3.5NH_3$ und findet, dafs sie von den Regeln Le Chateliers und van t'Hoffs abweichen. Ebenso verhalten sich die Roseo-Tetramin- im Vergleich mit den Purpureo-Tetraminsalzen des Kobalts. Das Hydratwasser dieser Salze steht auf der Grenze zwischen dem Krystallisations- und Konstitutionswasser, doch lassen sich diese zwei verschiedenen Funktionen bisher nicht erklären.

Brauner.

Vergleiche die kürzlich veröffentlichte Arbeit von A. WERNER, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. *Diese Zeitschr.* **3**, 267—330.

Krüss.

Beobachtungen über Wolfram-Eisen, von WM. H. WAHL. (*Journ. Frankl. Inst.* **134**, 470—472 und *Chem. News.* **66**, 322—323.)

Die gesättigte Legierung von Eisen mit Wolfram entspricht der Formel Fe_4W.

Moraht.

Über eine krystallisierte Eisen-Wolfram-Legierung, von TH. POLECK und BRUNO GRÜTZNER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 35—38.)

Die BIERMANNsche Metallindustrie in Hannover hat eine silberglänzende harte Eisen-Wolfram-Legierung von hohem spezifischen Gewicht dargestellt. Dieselbe bestand aus hexagonalen Krystallen von der Härte des Korunds und der Zusammensetzung $FeWo_2$(= Schwefelkies FeS_2) und einer krystallinischen Grundmasse $Fe_2Wo_3C_3$.

Moraht.

Über die Einwirkung von Phosphordampf auf eine Lösung von seleniger Säure, von CH. A. CAMERON. (*Chem. News.* **66**, 271.) *F. W. Schmidt.*

Über Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen nach verschiedenen Methoden, von E. PŘIWOZNIK. (*Monographien des Museums für Geschichte der österreichischen Arbeit,* **2**, 1—32.)

Auch in chemischer Hinsicht sehr lesenwerth. *F. W. Schmidt.*

Über die Darstellung von Bromwasserstoffsäure, von E. LÉGER. (*Compt. rend.* **115**, 946—948.)

Verfasser erhält reine Bromwasserstoffsäure in guter Ausbeute durch Zersetzung von KBr mit Schwefelsäure. Ordnet man den Versuch so an, daſs die entstandene HBr möglichst schnell entfernt wird und nicht lange mit der Schwefelsäure in Berührung bleibt, so tritt die Umsetzung beider Körper zu Br und SO_2 in viel geringerem Maaſse ein, als allgemein angenommen wird. Eventuell doch mit übergehende SO_2 entfernt man vermittelst Durchleitens durch eine mit Brom versetzte Bromwasserstoffsäure, und Bromdampf vermittelst Waschens in gesättigter Bromwasserstoffsäure, der etwas roter Phosphor zugesetzt ist. Einen gleichmäſsigen Strom von HBr kann man auch erhalten, indem man schweflige Säure in Mischung von gleichen Teilen Brom und gesättigter Bromwasserstoffsäure einleitet und das Gas, wie oben angegeben, wäscht.

Rosenheim.

Studium der Bildung von Zinn-Eisen-Legierungen nebst Beschreibung einiger neuer Legierungen, von WILLIAM P. HEADDEN. (*Amer. Journ. Sc. Sill.* [3] **44**, 464—468.)

Verfasser erhielt eine Reihe von Eisenstanniden mit folgenden Gliedern: $FeSn_2$, Fe_2Sn_3, Fe_3Sn_4, Fn_4Sn_5, Fe_5Sn_6 und FeSn, sowie auſserdem Fe_2Sn, Fe_4Sn und Fe_9Sn.

Moraht.

Magnetische Eigenschaften von reinem Eisen, von F. LYDALL und A. W. S. POCKLINGTON. (*Proc. Roy. Soc.* **52**, 228—233.)

F. W. Schmidt.

Über das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das krystallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit, von J. M. VAN BEMMELEN und E. A. KLOBBIE. (*Journ. prakt. Chem.* **46**, 497—529.)

Von den Resultaten des Verfassers seien folgende erwähnt: Eisenoxyd wird in erhitzter, starker Kali- oder Natronlauge zum Ferrit, welches in der Lauge etwas löslich ist und beim fortgesetzten Erhitzen krystallinisch wird. Durch

Wasser werden die Krystalle von Kaliumferit in pseudokrystallinisches amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd verwandelt. Die durch Schmelzen erhaltenen hexagonalen Krystalle des Natriumferrits bilden mit Wasser bei 15° ein wahres Monohydrat des Eisenoxyds, welches im Gegensatz zu dem natürlichen Monohydrat, dem Göthit, schon unter 100° Wasser zu verlieren beginnt. *Hofmann.*

Eine Bemerkung zur Eisenrhodanid-Reaktion, von H. SCHULZE. (*Chem. Ztg.* **17**, 2.) *F. W. Schmidt.*

Über die wasserfreien und krystallisierten Fluorverbindungen des Eisens, von C. POULENC. (*Compt rend.* **115**, 941—944.)

Außer einem neuen wasserhaltigen Eisenfluorür $FeF_2 4H_2O$ beschreibt Verfasser noch das in glänzenden weißen Prismen krystallisierende FeF_2 und das in kleinen grünlichen Krystallen erhaltene Fe_2F_6. Die wasserfreien krystallisierten Fluorverbindungen des Eisens kann man auf drei Wegen erhalten: 1. Durch Einwirkung von Flußsäuregas auf das Metall bei hoher Temperatur. 2. Durch Einwirkung von Flußsäure auf die Chlor- oder Sauerstoffverbindungen. 3. Durch Überführung der wasserhaltigen Verbindungen in die wasserfreien im Flußsäurestrom. *Rosenheim.*

Über einige Salze des Rhodiums (Doppelsalze des Rh_2Cl_6 mit NH_4Cl), von TH. WILM. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **24**, 526—537.) Vergl. *diese Zeitschr.* **2**, 51. *Brauner.*

Über Palladiumoxydul, von TH. WILM. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **24**, 235—240.) Vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 256. R. *Brauner.*

Vorlesungsversuch, von TH. WILM. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **24**, 241—242.) Vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 257. R. *Brauner.*

Das Atomgewicht des Palladiums, von HARRY F. KELLER und EDGAR F. SMITH. (*Amer. chem. Journ.* **14**, 423—434.

Verfasser finden als Mittel durch Elektrolyse von Palladammoniumchlorid Pd = 106.914 (H = 1, N = 14.01 und Cl = 35.37) und decken einige Fehlerquellen der KEISERschen Bestimmungen auf. *Moraht.*

Nachweis von Gold in verdünnten Lösungen, von T. K. ROSE (*Chem. News.* **66**, 271.) *F. W. Schmidt.*

Über die Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Iridium, von U. ANTONY. (*Gazz. chim.* **22**, 547.)

Verfasser verweist auf seine in *R. Accad. Linc.* 1892, I, 121 und *Gazz. chim.* **22**, 275 veröffentlichte Abhandlung über eine Methode, vollständig platinfreies Iridium dadurch zu erhalten, dafs man dasselbe bei ca. 240° mit Chlor und Kohlenoxyd behandelt, wobei Platin flüchtige Verbindungen bilde, Iridium nicht. MYLIUS und FÖRSTER berichteten fast zu gleicher Zeit in *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **25**, 555, über eine Arbeit, bei welcher sie unter ähnlichen Bedingungen flüchtige Iridiumverbindungen erhalten hatten. FÖRSTER wies in seinem Referate über des Autors Arbeit — Berichte **25**, 441. Ref. — auf diese Abweichung hin und erklärte sie durch die Verschiedenheit der in Anwendung gebrachten Methoden. Verfasser kam zu der Ansicht, dafs diese Verschiedenheit doch zur Erklärung dieser Abweichung nicht ausreiche, und wiederholte seine Versuche mehrmals unter verschiedenen Bedingungen, ohne jedoch flüchtige Produkte zu erhalten. Er räumt die Möglichkeit ein, dafs, wenn sehr platinreiches Iridium zur Verwendung kommt, die sich bildenden flüchtigen Platinverbindungen nachweisbare Mengen von Chlorverbindungen des Iridiums mechanisch mitreifsen

können, betont jedoch, dafs, nach Reduktion mittelst Wasserstoffs, der dem gleich[illegible] Verfahren unterworfene Rückstand auch bei Überschreitung der Temperatur v[illegible] 240° und stundenlang fortgesetzter Einwirkung der Agentien keine Spur ei[illegible] flüchtigen Verbindung giebt. *Sertorius.*

Analytische und angewandte Chemie.

Gang zum Nachweis und zur Trennung der häufiger vorkommende[illegible] Säuren, von F. HARRISON (*Chem. News.* **66**, 27) nach *Chem. Cblt.*

Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem sonst üblichen insofern, [illegible] zunächst $Ca(NO_3)_2$ in der Kälte und in der Wärme als Reagens verwendet wir[illegible] sodann $Ba(NO_3)_2$ zu dem Filtrate gegeben und der hierbei nicht gefällte Teil [illegible] bekannter Weise auf CN, Br, Cl, J u. s. w. geprüft wird. *Hofmann.*

Über die direkte Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter, von A. DEVARD[illegible] (*Chem. Ztg.* **16**, 1952.)

Der Stickstoff wird durch Kochen mit einer fein pulverisierten Legierung[illegible] von 45 Teilen Aluminium, 50 Teilen Kupfer, 5 Teilen Zink in alkalischer Lösung[illegible] in Ammoniak übergeführt, letzteres in Normal-Schwefelsäure eingeleitet und mi[illegible] Barytwasser titriert. *F. W. Schmidt.*

Fällung von phosphormolybdänsaurem Ammon bei Gegenwart vo[illegible] Arsensäure, von H. C. BABITT. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 381.)

Während bei höheren Graden ein Teil des Arsens mit der Phosphorsäure[illegible] durch molybdänsaures Ammon gefällt wird, fällt letztere bei und unter 25[illegible] allein aus. *Moraht.*

Über die Analyse der Silikate nach der St. Claire-Deville[illegible] Methode, von S. F. GLINKA. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* 189[illegible] 456—458.) *Brauner.*

Über die Alkalijodide; Nachweis der Jodate, von F. ROBINEAU [illegible] G. ROLLIN. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **26**. 485—490.)

Zum Nachweis der Jodate in Alkalijodiden verfahren ROBINEAU und ROLL[illegible] derart, dafs 2 g des Jodides in 25 ccm destillierten Wassers unter Kochen gel[illegible] werden, wobei starke Belichtung zu vermeiden ist. Auf Zusatz einiger Trop[illegible] Stärkelösung und von 10 ccm Weinsäure (1 : 10) oder Schwefelsäure 1 : 1000 tri[illegible] sofort Blaufärbung ein, wenn Jodat vorhanden ist. Die Eigenschaft der Alkali-jodid-Lösungen, beim Stehen sich gelb zu färben, führen sie zurück auf eine Einwirkung des Luftsauerstoffs: $2KJ + H_2O + O = 2KOH + J_2$. *F. W. Schmidt.*

Notiz über einen quantitativen Nachweis von Strontium in Gegenwart von Calcium, von K. MAC ELROY und W. BIGELOW. (*Journ. and chem. Amer.* **6**, 266 nach *Chem. Cblt.*) Man löst die trockenen Chloride in einem Gemisch von gleichem Volumen Aceton und Wasser auf und giebt dazu eine Lösung von Kaliumchromat in 50%igem Aceton, worauf bei Gegenwart von Strontium sogleich ein Niederschlag von $SrCrO_4$ entsteht. *Hofmann.*

Methode der quantitativen Trennung des Baryums vom Strontium durch Einwirkung von Amylalkohol auf die Bromide, von PHILIP E. BROWNING. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **44**, 459—462.)

Da das Bromid des Baryums in heifsem Amylalkohol ganz unlöslich, das des Strontiums aber löslich ist, läfst sich durch jenes Reagens eine quantitative Trennung beider Metalle leicht bewerkstelligen. *Moraht.*

Bemerkung zur Methode der quantitativen Trennung des Strontiums vom Calcium durch Einwirkung von Amylalkohol auf die Nitrate, von PHILIP E. BROWNING. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **44**, 462—463.)

Bei Anwendung geeigneter Gefäfse läfst sich die Trennung jener Elemente durch Einwirkung von Amylalkohol auf die Nitrate mit ganz wenig Amylalkohol — unter gewöhnlichen Unständen 10ccm — ausführen. *Moraht.*

Die Bestimmung kleiner Mengen Eisen nach HAMBURGER, von HUPPERT. (*Zeitschr. physiol. Chem.* **17**, 87—90.)

Verfasser empfiehlt dieses Verfahren, welches auf der Reduktion des Eisenoxydes mittels SO^2 und nachheriger Titration mit $KMnO_4$ beruht. Dabei dürfen jedoch weder Kork- noch Kautschukverschlüsse verwendet werden, da dieselben SO^2 aufzunehmen vermögen und so die vollständige Entfernung desselben nach der Reduktion verhindern. *Hofmann.*

Über eine vereinfachte Eisenbestimmungsmethode, von H. RUBRICIUS. (*Chem.-Zt.* **17**, 33—34.) *F. W. Schmidt.*

Volumetrische Bestimmung des Kobalts, von WILLIAM J. KARSLAKE. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 469—470.)

Durch Fällen des Kobalts als Kobaltikaliumnitrit, Zersetzen des Niederschlages mit heifser Kali- oder Natronlauge, Ansäuern mit Schwefelsäure, Versetzen mit Chamäleon und Rücktritrieren des überschüssigen Permanganats läfst sich Kobalt titrieren. Die Resultate sind sehr unbefriedigend. *Moraht.*

Verbesserte Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Gold und Silber in unedlen Metallen, von CABELL WHITEHEAD. (*Pharm. Journ. and Transactions*, Juni) nach *Chem. Cblt.*

Die Nitratlösung des zu untersuchenden Metalles, z. B. Cu, wird mit Pb-Acetat und etwas SO_4H_2 versetzt. Durch das niederfallende $PbSO_4$ wird alles Gold niedergerissen. Zum Filtrat kommt konzentrierte NaBr-Lösung, bis die Fällung vollständig geworden. Aus der letzteren werden durch Schmelzen mit Na_2CO_3, einem Reduktionsmittel, und etwas $Na_2B_4C_7$ das Pb und Ag abgeschieden. Die Trennung von Gold im ersten und Silber im zweiten Falle geschieht durch Abtreiben des Pb auf trockenem Wege. *Hofmann.*

Über die zweckmäfsigste Elektrizitätsquelle für chemische Laboratorien, von K. ELBS. (*Chem. Zt.* **17**, 66.)

ELBS spricht sich energisch für die zuerst von CLASSEN zu diesem Zweck empfohlenen Accumulatoren aus. *F. W. Schmidt.*

Elektrolytische Trennung von Palladium und Platin vom Iridium, von EDGAR F. SMITH. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 435—437.)

Palladium und Platin werden bei Gegenwart überschüssigen Alkaliphosphates und freier Phosphorsäure durch den galvanischen Strom gefällt, Iridium nicht. Darauf läfst sich eine bequeme Trennungsweise begründen. *Moraht.*

Vergleichung der Methoden zur Titerstellung von Säure- und Alkalilösungen, von CHARLES L. PARSONS. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 372—375.)

Nach dem Verfasser ist das geeignetste Verfahren für Titerstellung die Neutralisation von Alkalilösungen mit saurem oxalsauren Kali (Kaliumtetroxalat). *Moraht.*

...iumtetroxalat, von Charles L. Parsons. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* ... 375—380.)

Untersuchung einiger Proben sauren oxalsauren Kalis des Handels zu... ...ecke der Aufklärung, warum einzelne Chemiker bei der Titration mit den... ...lben unbefriedigende Resultate erhielten, Reindarstellung des Salzes un... ...rüfung einiger Indikatoren gegen dasselbe; Phenolphthalein und namentlic... Lackmus sind besonders zu empfehlen. *Moraht.*

Saures weinsaures Kalium, von Charles L. Parsons. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 380—381.)

Reindarstellung des Salzes durch dreimaliges Umkrystallisieren, worauf es erst zur Titration von Alkalilösungen geeignet ist. *Moraht.*

Kaliumtetroxalat als Titer bei der Acidi- und Alkalimetrie, von Bertrand C. Hinman. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 435—441.)

Verfasser kommt zu dem Schlusse, daſs Kaliumtetroxalat keine einheitliche Verbindung und deshalb zur Einstellung von Normallösungen nicht geeignet se... *Moraht.*

Kupfersulfat als Material zur Titerstellung von Normallösungen, v... Edward Hart. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 421—423.)

Aus reinem Kupfersulfat läſst sich auf elektrolytischem Wege leicht $^{1}/_{10}$ Normal-Schwefelsäure darstellen (vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 161, Anm. 2), der man bequem gröſsere Mengen Normalsäure durch Titration mit Soda... Phenolphthalein darstellen kann. *Morah...*

Verunreinigungen des Zinks, von Frank L. Crobaugh. (*Journ. Ana... Appl. Chem.* **6**, 366—367.)

Bestimmung des Einflusses eines Eisen- und Phosphorgehaltes in dem... Titration von Eisen mit Permanganat zur Reduktion des Eisens benutzt... *Mo...*

Bürettenprüfung, von H. L. Payne. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 3...

Beobachtungen über den Einfluſs von Druck und Temperatur bei titri... Bestimmungen. *M...*

Ein neuer Titrierapparat mit automatischer Einstellung des Nu... von Stanislaus Krawczynski. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 3...

Verbesserungen am Gasvolumeter, von G. Lunge. (*Ber. deutsch...* **25**, 3157—3164.)

Vgl. Beschreibung und Figuren im Original.

Neues Gasvolumeter, von J. Müller. (*Bull. soc. chim.* [3] ...

Über eine Neuerung an Gebläsen, von W. Hamlet. (*Chem.* ... *F. V...*

Über die Messung hoher Temperaturen, von L. Holborn ... (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **12**, 296—307.) *F.*

Notiz über die Bestimmung von niederen Temperaturen ... Thermometer, von E. H. Griffiths und G. M. Clark. ... 515—518.)

Thermometrische Mitteilungen, von B. Walter. (*Zeits...* **12**, 342—350.)

Zunächst giebt Verfasser ein Gefäſs zur Vergleichung vo... ...aturen an. Dasselbe besteht aus zwei i...

dünnwandigen gläsernen Kochbechern, die eine Länge von ca. 50 cm haben, und von denen der innere 5, der äufsere 10 cm im Durchmesser mifst. Die Gefäfse werden beide bis zu gleicher Höhe mit derselben Flüssigkeit, für Temperaturen bis zu 95° mit Wasser, für höhere mit Leinöl gefüllt. Der Apparat wird auf einem Drahtnetze erhitzt. Die Thermometer werden ihrer ganzen Länge nach in die Heizflüssigkeit eingesenkt. Unterläfst man dies letztere, so destilliert das Quecksilber in den oberen luftleeren Teil der Kapillare hinauf, eine Fehlerquelle unserer Quecksilberthermometer, welche bis jetzt fast ganz unbeachtet geblieben ist, die aber bei höheren Temperaturen sehr bedeutende Abweichungen bewirken kann. *Hofmann.*

Verwendung der flüssigen Kohlensäure zur Herstellung hochgradiger Quecksilberthermometer, von A. Mahlke. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **12**, 402—404.)

Anstatt wie bisher zur Messung höherer Temperaturen die Kapillare über dem Quecksilber mit komprimiertem Stickstoff zu füllen, bedient sich Verfasser hierzu der flüssigen Kohlensäure. *Hofmann.*

Über die Ausdehnungskoeffizienten einiger Glassorten, von M. Thiesen und K. Scheel. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **12**, 293—296.) *Hofmann.*

Über einen neuen Trockenschrank, von Max Kaehler. (*Ber. deutsch. chem Ges.* **25**, 3612—3614 und *Chem. Zt.* **17**, 35.)

Laboratoriums-Apparat zur Ausführung von Destillationen mit überhitzten Wasserdämpfen, von B. Jaffé. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 123—125.)

Vgl. die Figur im Original. *Moraht.*

Über einige Laboratoriums-Geräte aus Aluminium, von Georg Bornemann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 3637—3642.)

Abgesehen vom schöneren Aussehen sind namentlich Luftbäder und Wasserbäder wegen des niederen spezifischen Gewichts, der hohen spezifischen Wärme und der Luftbeständigkeit, sowie Unempfindlichkeit gegen die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases, durch welche Eigenschaften sich das Aluminium auszeichnet, kupfernen Geräten vorzuziehen. Auch Ringe, Klemmen, Sandbäder, Schornsteine, Dreifüfse, Tiegel und Wärmtrichter aus Aluminium sind zu empfehlen. *Moraht.*

Kolorimetrische Doppelpipette, von F. Hoppe-Seyler. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **12**, 417—418.)

Cf. *Zeitschr. physiol. Chem.* **16**, 510, sowie *Handbuch der physiologischen chemischen Analyse,* 6. Aufl., von Hoppe-Seyler. *Hofmann.*

Über neuere Spektroskop-Konstruktionen, von J. Scheiner. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **12**, 365—374.)

Über die Länge der Spektren und Spektralbezirke, von W. Grosse. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **13**, 6—13.) *Hofmann.*

Über das spektroskopische Verhalten des Blutes nach Aufnahme von schädlichen Gasen, und eine Methode, diese Veränderungen für gerichtliche Zwecke objektiv zur Darstellung zu bringen, von G. Bider. (*Arch. der Pharm.* **230**, 609—641.)

Aus Biders Beobachtungen ist hervorzuheben: 1. Jedes gute Spektroskop kann zur Aufnahme von Spektrumphotographien aptiert werden. 2. Um mehrere Spektren in beliebigen Abständen übereinander zu projizieren, kann das Verschieben der photographischen Platte durch die Okularvergröfserung in Verbindung

mit einer Vorrichtung zum successiven Abdecken des Spaltes umgangen werde
Durch absolute Unverrückbarkeit der Platte ist die Garantie für richtige Stellu
der verschiedenen Spektren unter sich und mit der Skala gegeben. 3. Z
Erzeugung eines kontinuierlichen Spektrums auf der photographischen Platte
das elektrische Kohlenglühlicht nicht verwendbar, wohl aber ein durch d
elektrischen Strom glühend gemachter Platindraht. 4. Die Anwendung der Pho
graphie, auch für das sichtbare Spektrum, bietet ein wichtiges Mittel, sich
Gelegenheit der Spektralbeobachtungen vor optischen Täuschungen zu bewahr

5. **Kohlenoxyd** in eine Blutlösung eingeleitet, bewirkt eine Verschieb
der Oxyhämoglobinstreifen nach dem violetten Teile des Spektrums hin. B
einer Verdünnung des Kohlenoxydblutes mit Wasser 1:200 ist der Bezirk de
ersten Kohlenoxydhämoglobinbandes 582 bis 564, der des zweiten 554 bis 525
Eine Kohlenoxydblutlösung, vorsichtig mit wenig Wasserstoffsuperoxyd versetzt
nimmt unter Gasentwickelung wieder die Farbe einer arteriell roten Blutlösung
und zeigt die Absorptionsbänder einer Oxyhämoglobinblutlösung. Durch Ei
leiten von Kohlenoxyd läſst sich diese mit Wasserstoffsuperoxyd behande
Lösung wieder in Kohlenoxydhämoglobin überführen. Diese Umwandlung ka
beliebig oft wiederholt werden. Ein ozonisierter Luftstrom veränderte au
nach einstündigem Durchleiten durch eine Kohlenoxydblutlösung die Lage ihr
Absorptionsbänder nicht. 6. **Leuchtgas** verhält sich in seiner Einwirkung a
das optische Verhalten einer Blutlösung genau so wie Kohlenoxyd. 7. **Kohle**
säure verändert nach viertelstündiger Einwirkung auf Blut das Absorptionsbil
desselben gar nicht. Bei mehrstündigem Durchleiten dieses Gases erscheint ei
Absorptionsband im Rot von 646 bis 626. — 8. **Schwefelwasserstoff** erzeug
bei kurzer Einwirkung, ohne die Lage des Oxyhämoglobinstreifens zu verändern
ein Absorptionsband im Rot, 632 bis 620. Wird eine Blutlösung längere Zei
mit diesem Gase behandelt, so werden die Oxyhämoglobinstreifen immer schwäche
und gehen schlieſslich in ein undeutlich begrenztes Absorptionsband über, da
sich durch Schütteln mit Luft nicht mehr in die Oxyhämoglobinstreifen überführe
läſst. 9. Wird eine Blutlösung mit **Selenwasserstoff** behandelt, so verschwinde
die beiden Oxyhämoglobinstreifen, und an ihre Stelle tritt ein undeutlich begrenzte
Absorptionsband. 10. **Tellurwasserstoff** ist auf das optische Verhalten einer Blu
lösung im sichtbaren Spektrum ohne Einfluſs. 11. **Arsenwasserstoff** verände
bei kurzer Einwirkung auf Blut dessen Absorptionsspektrum nicht. Bei länger
Einwirkung erzeugt er ein Reduktionsband, 590 bis 535 bis 510. Durch Schüttel
der Arsenwasserstoffblutlösung mit Luft wird die Lage des Bandes nicht verände
12. Nach fünf Minuten langem Durchleiten von **Antimonwasserstoff** durch ei
Blutlösung zeigte sich das optische Verhalten desselben unverändert. Länger
Behandeln des Blutes mit diesem Gase lieſs ein Reduktionsband erscheinen, d
nicht mehr in die beiden Oxyhämoglobinstreifen übergeführt werden konnt
13. **Phosphorwasserstoff** verändert nach viertelstündiger Einwirkung das spektr
skopische Verhalten des Blutes nicht. Bei fortgesetztem Einleiten verschwinde
die Oxyhämoglobinstreifen allmählich, ohne daſs das Reduktionsband an ihr
Stelle träte. 14. **Stickoxyd** verrückt die Blutbänder nicht, es schwächt sie nur
ab. Reduktionsmittel haben auf die so veränderten Bänder keinen Einfluſs.
15. Halbstündiges Durchleiten von **Stickoxydul** durch Blut ändert dessen
spektroskopisches Verhalten in keiner Weise ab. — Ebenso verhalten sich
Schwefelkohlenstoff, Chloroform und **Quecksilbermethyl**. 15. **Schweflige**

Säure zerstört nach kurzer Zeit die Oxyhämoglobinblutbänder, läfst an ihrer Stelle eine diffuse Absorption zurück und erzeugt ein Absorptionsband im Rot, 667 bis 688. 17. Wirkt Cyangas kürzere Zeit auf Blut ein, so wird das sichtbare Absorptionsspektrum nicht verändert. Bleibt eine auf diese Weise mit Cyan behandelte Blutlösung stehen, so bildet sich darin Blausäure, und die Oxyhämoglobinstreifen machen einem verwaschenen Absorptionsbande Platz. Bei längerem Durchleiten des Gases durch Blut wird letzeres schwarzbraun und dicklich und läfst erst in grofser Verdünnung Licht durch. 18. **Cyanwasserstoffdampf**, bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Blutlösung geleitet, verändert deren Spektrum nicht im geringsten. Nach kurzem Erwärmen dieser Lösung auf 40 ° C. oder nach mehrstündigem Stehen derselben bei Zimmertemperatur läfst sie an Stelle der Oxyhämoglobinstreifen einen undeutlich begrenzten Absorptionsstreif, 586 bis 526, erkennen. Diese Lösungen trüben sich jedoch bald. 19. **Amylnitrit** zeigt nach kurzer Einwirkung auf Blut ein Absorptionsband, 588 bis 530. Dasselbe ist durch Schütteln mit Luft nicht mehr in die Oxyhämoglobinbänder überführbar. 20. **Kakodyldampf** zerstört die beiden Blutbänder, und die mit diesem Dampfe behandelte Lösung zeigt nur noch eine Absorption im Violetten.

F. W. Schmidt.

Bestimmung des Eisens im Brunnenwasser auf kolorimetrischem Wege und Verwendung der Gerbsäure zu diesem Zwecke, von F. Gerhard. (*Arch. der Pharm.* **230**, 705—710.)

Verfasser benutzt folgende Flüssigkeiten: 1. 1 Teil krystallisiertes Natriumpyrophosphat, gelöst in 20 Teilen Wasser; 2. eine Lösung von 1 Teil Tannin in 20 Teilen schwachem Spiritus; 3. eine Eisenlösung, die in jedem Cubikcentimeter 0.1 mg Eisen in der Form von Eisen-Natriumpyrosphat enthält. Eine Mischung dieser drei Lösungen giebt die Normalflüssigkeit, mit deren Rosafärbung die unter gleichen Bedingungen durch Tannin entstehende Färbung eisenhaltiger Wässer verglichen wird.

F. W. Schmidt.

Eine neue Normalfarbe für natürliche Wässer, von Allen Hazen. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 300—310.)

Durch Lösen von 1.246 g Kaliumplatinchlorid (= 0,5 g Pt) und 1 g krystallisiertem Kobaltchlorid (= 0.25 g Co) in Wasser, Zusatz von 100 ccm konzentrierter Salzsäure und Verdünnen auf 1 l erhält man eine sehr beständige Normallösung zur Feststellung der Farbe natürlicher Wässer. Durch Verdünnen von 1, 2, 3 etc. ccm dieser Lösung auf 50 ccm erreicht man eine Skala vom Farbenton 0.1, 0.2, 0.3 etc. Der Kobaltgehalt kann zur Erreichung gleicher Farben wechseln, da das Platin der eigentliche Titer ist. Diese Lösung liefert bessere Resultate, als die bisher gebräuchlichen.

Moraht.

Wiborghs kolorimetrische Schwefelbestimmung, von H. C. Babbitt. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 301—303.)

Analytische Belege zu Gunsten der Wiborghschen Methode, den Schwefelgehalt in Stahl durch Austreiben als Schwefelwasserstoff mit verdünnter Schwefelsäure, Auffangen desselben in Cadmiumacetat und Farbenvergleich mit einer Skala von Schwefelcadmium zu bestimmen.

Moraht.

Beitrag zur Schwefelbestimmung im Eisen nach der Schwefelwasserstoffmethode, von W. Schindler. (*Zeitschr. angew. Chemie* [1893] 11—12.)

Verfasser findet im Gegensatz zu C. Meinecke (*Zeitschr. angew. Chemie*, 1888), dafs die Schwefelwasserstoffmethode für die Bestimmung des Schwefels

im Eisen, d. h. die Zersetzung des Eisens durch Salzsäure und Auffangen d
Schwefelwassersoffs in einer gesättigten Lösung von Brom in konzentriert
Salzsäure sehr genaue Resultate giebt, sobald zur Zersetzung des Eisens konze
trierte Salzsäure angewendet wird. *Rosenheim.*

Schwefelbestimmungen nach verschiedenen Methoden, von Lee S. Clym
(*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 318—320.)

Vergleich des Wertes der verschiedenen bekannten Methoden zur Schwef
bestimmung im Stahl und Klarlegung einzelner Fehlerquellen der Oxydation
methode mit Königswasser. *Moraht.*

Hadfields Untersuchungen über Eisenchromlegierungen, von A. Ledebu
(*Stahl u. Eisen* **13**, 14—26.)

Ausführliche Darlegung der Geschichte der Eisenchromlegierungen und d
neueren im Iron and Steel Institute vorgetragenen interessanten Untersuchung
von R. A. Hadfield. *Rosenheim.*

Herbst-Meeting des Iron and Steel Institute 1892. Legierungen v Eisen und Chrom. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [189
609—612, 623—627.)

Genaues Referat über die Versuche Hadfields. (Siehe voriges Referat.)
Rosenheim.

Über die magnetische Anreicherung der Eisenerze, von Ant. Sjögre
(*Österr. Zeitschr. Berg u. Hüttenwes.* [1892] 632—634.) *Rosenheim.*

Argentine, von August Harpf. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [189
635—638.)

Beschreibung der Fabrikationsmethode und chemische Untersuchung d
besten Darstellungsmethoden von feinem Zinnstaub, wegen der Verwendung z
Silberpapierfabrikation „Argentine" genannt. *Rosenheim.*

Bemerkungen über Silicium im Roheisen des Schmelzofens, von Davi
H. Browne. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 452—467.)

Untersuchung verschiedener Eisenproben; der Siliciumgehalt läfst sich a
besten durch das äufsere Ansehen erkennen. *Moraht.*

Bestimmung von Kupfer und Nickel in Erzen und Ofenschlacken, vo
David H. Browne. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 181—184.)
Moraht.

Über Kupfer, von W. Stahl. (*Berg- u. Hüttenmänn. Zeit.* [1893] 19.)

Kurze Notiz über die Abhängigkeit des Gasabsorptionsvermögens feuerflüssige
Kupfers von der Beimengung anderer Metalle. *Rosenheim.*

Zur Fällung des Silbers aus kupferhaltigen Laugen, von W. Stahl. (*Ber
u. Hüttenmänn. Zeit.* **51**, 443—444.) *Rosenheim.*

Über Verarbeitung armer Kobalterze, von W. Stahl. (*Berg. u. Hüttenmän
Zeit* [1893] 1—3.)

Zerkleinerte Erze werden geröstet, bis das Arsen entfernt ist, das Röstg
mit 10% eines zink- und nickelfreien Eisenkieses und 15% Abfallsalz von Chlo
natrium (95% Chloralkali enthaltend) 3 Stunden auf Rotglut erhitzt und die g
rösteten Erze mit schwach saurem Wasser ausgelaugt. Die Lauge enthält C
Ni, Fe, Mn. und Cu. Kupfer wird durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, Eise
Mangan, Nickel und Kobalt durch Schwefelnatrium ausgefällt, aus dem Nied
schlag Eisen und Mangan durch Essigsäure und schweflige Säure herausgelöst u

durch Rösten des Rückstandes ein Produkt mit 92% Co_3O_4 erhalten. (D. R. P. 58417 und Zusatzpatent 66265.) *Rosenheim.*

Untersuchung von Zinn, von EDMUND H. MILLER. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 441—452.)

Wertigkeitsvergleich der gebräuchlichen Methoden zur Zinnstimmung in Erzen; wenn auch nicht die schnellste, so ist doch die ROSEsche Methode die genaueste, mit der Abänderung, dafs anstatt Soda kohlensaures Kali angewandt wird. *Moraht.*

Über den MONDschen Chlorprozefs, von F. QUINCKE. (*Chem. Ind.* **16**, 10—12.)

Darlegung des MONDschen Chlorverfahrens zur Gewinnung des Chlors aus den Chlorammoniumlaugen der Ammoniaksodaindustrie im Anschlufs an eine Abhandlung: „Welchen Einflufs wird das MONDsche Verfahren der Gewinnung von Chlor aus Chlorammoniumlaugen auf die LEBLANC-Industrie ausüben?" (*Chem. Ind.* **15**, 466—468.) *Rosenheim.*

Bestimmung von Pottasche nach der Methode von LINDO, modifiziert von GLADDING. Aus dem Laboratorium von BREYER und SCHWEITZER. (New-York, City. *Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 470—477.)

Nach den gegebenen Versuchen ist obige Methode gänzlich wertlos. *Moraht.*

Über den Austausch der Kohlensäure und des Sauerstoffes zwischen den Pflanzen und der Atmosphäre von TH. SCHLOESING. (*Compt. rend.* **115**, 1017—1020.)

Ein Volumenometer für die Ermittelung des Volumens gröfserer Proben, besonders von Bodenproben, von B. TACKE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 39—43.)

Wie sollen Analysen von Salzsoolen und Kochsalz ausgeführt und berechnet werden? von J. u. S. WIERNIK. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 43—47.) *Rosenheim.*

Natürliche Soda, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 3—11.)

Verfasser giebt zunächst einige Ergänzungen über das Vorkommen natürlicher Soda für sein „*Handbuch der Sodaindustrie*" und beschreibt dann unter Anführung einiger eigenen Analysen die sehr zahlreichen und grofsen Sodaablagerungen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, besonders in Kalifornien, im Anschlufs an den sehr ausführlichen Bericht des amerikanischen Staatsgeologen CHATARD (Natural Soda, its occurence and utilization, Extrat from Bulletin No. 60, U. S. *Geological Survey* 1887—1888.)

Näheres im Orginal einzusehen. *Rosenheim.*

Mineralogie und Krystallographie.

Über das Schmelzen von Calciumcarbonat, von A. JOANNIS. (*Compt. rend.* **115**, 934—936.)

Im Anschlusse an die neuerliche Veröffentlichung von LE CHATELIER (*diese Zeitschr.* **3**, 341) weist Verfasser darauf hin, dafs eine wesentliche Bedingung für die Überführung von Calciumcarbonat in Marmor in der Erhöhung des Druckes beim Schmelzen zu suchen ist. Die Tension der bei der Schmelztemperatur in Freiheit gesetzten Kohlensäure allein genügt nicht, sondern es mufs ein wesentlich höherer mechanischer Druck ausgeübt werden, oder die Temperatur über die sonst notwendige — LE CHATELIER giebt in Übereinstimmung mit HALL die

Schmelztemperatur des Goldes an — so stark erhöht werden, dafs die Ten
eine viel gröfsere wird. Dies beweist er experimentell, indem er zeigt, dafs
der Schmelztemperatur des Goldes (Tension der Kohlensäure 9 Atm) das Calc
carbonat nicht wesentlich verändert wird, und dafs erst bei einer weit höh
Temperatur, bei der die Tension gröfser als 22 Atmosphären wird, Krystalle erh
werden. Entsprechende Resultate ergaben Versuche, die mit Kreide ange
wurden. *Rosenheim.*

Über das Schmelzen von Calciumcarbonat, von H. Le Chatelier. (*Co rend.* **115**, 1009—1011.)

Verfasser weist in Erwiderung der obigen Abhandlung von Joannis da
hin, dafs der von ihm beim Schmelzen von gefälltem Calciumcarbonat angewa
hohe Druck nur durch die von ihm benutzte Apparatenanordnung bedingt
für die Ausführung des Versuches unter anderen Bedingungen aber nicht
wesentlicher Bedeutung sei. Im Gegensatz zu Joannis gelingt es ihm, d
plötzliches Erhitzen von Calciumcarbonat in einer innen vernickelten Stahlr
auf 1020°, die Substanz, die ursprünglich ein spez. Gew. von 0,8 hatte, in e
krystallisierten Körper von 1,8 spez. Gew. überzuführen. Nicht also eine
wendung höheren Druckes ist das für den Versuch wichtigste, sondern die
des Erhitzens. Während Joannis langsam anwärmte, setzt Verfasser die Subst
im schon vorher angeheizten Ofen plötzlich der hohen Temperatur aus.
derartiges Verhalten findet seine Analogie im Übergang der verschiede
Modifikationen des Schwefels ineinander und bei dem Übergang von Quarz
Tridymit. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den verschiedenen Modifikationen
Calciumcarbonates vor, die Verfasser weiter studieren will. Kreide verhält
ebenso wie chemisch gefälltes Carbonat, während Calcit bis zu 1100° k
Veränderung erleidet. *Rosenheim.*

Über die Darstellung von Rutil, von L. Michel. (*Compt. rend.* 1 1020—1021.)

Durch mehrstündiges Schmelzen eines innigen Gemisches von 1 Teil Ti
eisen und 2.5 Teilen Pyrit im Graphittiegel bei ca. 1200 erhielt Verfasser Mag
kies (Fe_8S_9), in welchem drusenförmig schöne, wohl ausgebildete Krystalle
Rutil eingebettet waren. (Vergl. *diese Zeitschr.* **3**, 341.) *Rosenheim.*

Die Lavas von Mount Ingalls, Kalifornien, von H. W. Turner. (*Amer science (Sill.)* [3] **44**, 455—459.)

Bemerkungen über die Cambray-Felsen von Pennsylvanien und Ma land vom Susquehanna, bis zum Potomac, von Charles D. Walc (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **44**, 469—482.)

Die vulkanischen Felsen des Südgebirges in Pennsylvanien und Maryl von George H. Williams. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **44**, 482—496. *Moraht.*

Berichtigung.

Diese Zeitschr. **3**, 342, Zeile 15, soll heifsen: „Körper eine reguläre Mo
kation des $Fe_2Cl_6.7Aq.$ sei", anstatt „Körper $Fe_2Cl_6 + 7Aq.$ sei".

Roter Phosphor ist nicht amorph.

Von

J. W. Retgers.

Die eigentümliche Struktur des roten Phosphors, die sich besonders in dem sandig anzufühlenden Pulver desselben offenbart, liefs mich die übliche Bezeichnung „amorph“ für diese Phosphormodifikation als bedenklich erscheinen.

Weil bekanntlich von Chemikern oft die Begriffe „amorph“ und „feinkrystallinisch“ verwechselt werden, und mancher unter der ersten Bezeichnung erscheinende Körper in Wirklichkeit der zweiten Klasse zugehört[1], so erschien es mir wünschenswert, auch den roten Phosphor einmal im polarisierten Lichte zu untersuchen, was, soviel mir bekannt, noch niemals stattgefunden hat.

Da dieser, im auffallenden Lichte chokoladenfarbige Phosphor aufser seiner sehr geringen Durchsichtigkeit noch ein grofses Lichtbrechungsvermögen besitzt[2], so dafs die kleinsten und dünnsten Teilchen, welche überhaupt Licht durchlassen, wegen der Totalreflexion (indem die breiten Randschatten nur winzige centrale Lichtfleckchen übrig lassen) fast ganz undurchsichtig sind, wenn man das Pulver im trockenen Zustande betrachtet, so ist es notwendig,

[1] Als jüngstes Beispiel hiervon mag wohl das schwarze Schwefelquecksilber gelten, das man ebenfalls immer als „amorph“ dem krystallinischen roten Zinnober entgegengestellt hat, bis Penfield (1885) und Schrauf (1891) dieses schwarze HgS als deutlich krystallinisch (regulär-tetraëdrisch) erkannten. Eine Thatsache, die im Jahre 1851 Frankenheim schon vermutete, indem er schrieb (*Journ. f. pr. Chem.* **54**, 468): „HgS, β, mineralischer Moor, schwarzes Pulver, gilt zwar als amorph, aber mit Unrecht, da es nur als ein Pulver vorkommt, in welchem die Individuen nicht mehr wahrgenommen werden können . . .“ — Vergleiche auch Arzruni, *Physikalische Chemie der Krystalle* (S. 38), welches ausgezeichnete und gründliche Werk bald das Licht sehen wird.

[2] Der Brechungsexponent des gelben Phosphors ist 2.14; der rote Phosphor wird als abweichende Modifikation dieses Elementes nicht genau denselben Index haben, jedoch wird dieser nicht sehr abweichen und jedenfalls auch sehr beträchtlich sein.

die optische Untersuchung in einem möglichst stark lichtbrechenden Medium vorzunehmen, damit der nachteilige Einflufs der Totalreflexion aufgehoben wird.

Es erwies sich hierzu das Jodmethylen wegen seines grofsen Brechungsindex (n = 1.75) sehr geeignet.

Zerreibt man etwas roten Phosphor, indem man ihn mit einem Spatel oder Glasstab auf einem Objektglas breit drückt und dünn ausstreicht, benetzt dann die dünnsten Stellen mit Jodmethylen und betrachtet sie unter dem Mikroskop mit starker Vergröfserung, so zeigt es sich, dafs die dünnsten Flitterchen mit einer schön dunkelkarmosin- bis scharlachroten Farbe durchsichtig sind; sobald die Stellen etwas dicker werden, werden sie jedoch undurchsichtig. Sucht man sich ein möglichst helles und breites Teilchen aus und betrachtet man dies nach Einstellung im Fadenkreuz zwischen gekreuzten Nicols, so leuchtet es aus dem Dunkel deutlich hervor und zeigt bei Runddrehung des Objekttisches Auslöschung in zwei senkrecht zu einander stehenden Richtungen und ein Maximum der Helligkeit in der zwischenliegenden Lage. — Es ist also wohl keinem Zweifel unterworfen, dafs der rote Phosphor nicht amorph, sondern krystallinisch und sogar stark doppelbrechend ist, so dass der Ausdruck „amorpher Phosphor" als unrichtig fallen und durch den besseren von „roter Phosphor" ersetzt werden soll.[1]

Ich mufs zugleich darauf hinweisen, dafs nur äufserst winzige Teilchen eine einheitliche Auslöschung zeigen; sobald sie etwas gröfser werden, erscheinen sie zusammengesetzt aus mehreren verschieden orientierten Partien, so dafs bei Runddrehung zwischen gekreuzten Nicols abwechselnd einige dieser hervorleuchten, andere dunkel werden. Sie bestehen also deutlich aus einem Aggregat von Krystallen, wie man denn auch schon aus der Thatsache, dafs der rote Phosphor, auf dem Objektglas breit gedrückt, ja fast fein geschmiert ist, keine gröfseren isolierte Krystalle erwarten kann.

Ich brauche weiter wohl kaum den noch möglichen Einwand, dafs man es hier vielleicht doch mit einem amorphen Körper zu thun hat, bei welchem die Doppelbrechung inneren Spannungen zu-

[1] Der Ausdruck „amorpher Phosphor" stammt von dem Entdecker SCHRÖTTER (*Pogg. Ann.* **81**, 281, [1850]), welcher diese Benennung wählte im Gegensatz zu dem gelben krystallinischen Phosphor, der bekanntlich leicht aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert.

zuschreiben ist, zu beseitigen, indem bei solchen Körpern bekanntlich die Doppelbrechung sehr schwach ist, während sie bei dem roten Phosphor im Gegenteil sehr stark ist, wie die lebhafte Polarisation bei der geringen Dicke der Teilchen erweist.[1]

Pleochroïsmus konnte ich nicht deutlich beobachten, indem die rote Farbe bei Runddrehung über dem unteren Nicol sich entweder nicht oder nur sehr unbedeutend änderte.

Welches das eigentliche Krystallsystem des roten Phosphors ist, konnte, weil geradlinige Konturen an den isolierten Teilchen fast gänzlich fehlten,[2] nicht festgestellt werden. Es würde jedoch gar nicht unmöglich sein, dafs dies das hexagonale wäre, weil bekanntlich fast alle Elemente entweder regulär oder hexagonal krystallisieren.

Es erscheint mir sogar noch nicht sicher, ob dieser rote Phosphor denn im Grunde verschieden ist von dem sogenannten „metallischen Phosphor", welche dritte Modifikation nach Hittorf[3] unter dem Mikroskop als Rhomboëder mit nahezu rechten Winkeln (also isomorph mit Arsen, Antimon und Wismut) erscheint. Es kann diese letzte ganz gut nur eine etwas besser krystallisierte Varietät des roten Phosphors sein, um so mehr, als die dünnsten Blättchen der me-

[1] Als eine Thatsache, die schon an und für sich sehr gegen die Annahme des roten Phosphors als amorphen Körper spricht, mag noch erwähnt werden, dafs gelber Phosphor bekanntlich im Sonnenlicht oberflächlich in roten übergeht. Von einem derartigen Übergange aus dem krystallinischen Zustande in den amorphen ist uns kein Beispiel bekannt. Es kommt jedoch wohl das Gegenteil vor, z. B. wie amorphe glasige arsenige Säure nach langer Zeit trübe und krystallinisch wird, wie amorphes Glas im Verlauf der Zeit entglast, d. h. krystallinisch wird, etc. — Es ist sozusagen der amorphe Zustand der Materie immer ein labiler, während der krystallinische ein mehr stabiler ist; man kann die erste mit einer übersättigten Lösung oder einem überschmolzenem Körper vergleichen und eine Rückkehr aus dem stabileren krystallinischen in den labileren amorphen Zustand wäre schon a priori widersinnig. — Dagegen hat die Bildung des roten aus dem gelben Phosphor durch das Licht nichts Auffallendes, wenn man die rote Modifikation als ebenfalls krystallinisch, jedoch mit abweichendem System (vielleicht hexagonal) annimmt; es handelt sich dann nur um einen Unterschied in Stabilität zweier krystallinischen Modifikationen, wie bei dem Übergang von monoklinen in rhombischen Schwefel. Ein Entstehen von amorphem P aus krystallinischem P wäre ebenso sonderbar, wie die von amorphem S aus einer krystallinischen S-Modifikation.

[2] Nur ausnahmsweise beobachtete ich einige kurzprismatische Teilchen, die jedoch ganz unzulänglich waren, um hieraus auch nur entfernt das Krystallsystem zu bestimmen.

[3] *Pogg. Ann.* **126**, 217, [1865].

tallischen Modifikation nach Hittorf ebenfalls ein rotes Licht durchlassen. Es würde sich dann dieser rote Phosphor zu dem metallischen verhalten, wie ein fein krystallinisches Aggregat zu gröfseren isolierten Krystallen, wie z. B. ein fein krystallinischer $CaCO_3$-Niederschlag zu einem grofsen Kalkspatkrystall, oder wie das fein zerteilte schwarze Silber zu einem metallisch glänzenden Silberkrystall. — Es ist dies um so eher möglich, als die physikalischen Eigenschaften der beiden Modifikationen eigentlich recht wenig von einander abweichen: spezifisches Gewicht des metallischen P = 2.34, das des roten 2.19;[1] das elektrische Leitungsvermögen ist bei beiden fast dasselbe; beide sind fast unschmelzbar; beide haben, wie schon erwähnt, bei geringer Dicke und durchfallendem Licht eine rote Farbe. — Es sind diese übereinstimmenden Eigenschaften sehr auffallend gegenüber ihren starken Differenzen in Bezug auf den gelben Phosphor, welcher viel leichter ist (sp. Gew. = 1.83), einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzt (44° C.) und die Elektrizität gar nicht leitet. — Auch die Darstellungsweisen des metallischen Phosphors, Erhitzung des roten P auf eine hohe Temperatur (über 500° C.), resp. Lösen und Auskrystallisieren in geschmolzenem Blei, sprechen nicht gegen die Annahme, dafs hierdurch einfach eine Umkrystallisierung des roten Phosphors und keine Entstehung einer neuen Modifikation stattgefunden hat.

Möchte sich diese Vermutung bestätigen (was natürlich nur durch möglichst sorgfältiges Vergleichen der physikalischen Eigenschaften beider Modifikationen zu erreichen wäre), so würde man nur zwei Modifikationen des Phosphors haben: der gelbe reguläre und der rote hexagonale Phosphor, welche letzte in dem sogenannten „amorphen Phosphor" als mikrokrystallinisches Aggregat und in dem sogenannten „metallischen Phosphor" in deutlich ausgebildeten Krystallen auftritt.

Es scheint auch schon 1865 Hittorf diese Identifikation des roten und metallischen Phosphors geahnt zu haben, wenigstens nennt er den letzten „krystallinischen metallischen Phosphor" und den ersten „amorphen metallischen Phosphor" und stellt beiden den gelben nicht-metallischen Phosphor gegenüber.

---

[1] Da ich aus Erfahrung weifs (*Zeitschr. physik. Chem.* 3, 289, 1889), wie stark solche mit dem Pyknometer bestimmten spezifischen Gewichte fester Körper unter sich differieren können, so ist der Unterschied nicht sehr grofs. Aufserdem kann der metallische Phosphor wegen seiner Darstellung aus geschmolzenem Blei etwas bleihaltig und zu schwer gewesen sein.

Schade, dafs hier wiederum der unglückliche Name „amorph“ den vermutlich wahren Sachverhalt verdeckt hat.

Was schliefslich den von THÉNARD angegebenen „schwarzen Phosphor“ betrifft, so ist dessen Existenzberechtigung als besondere Modifikation wohl noch als sehr problematisch zu betrachten, indem die schwarze Farbe wahrscheinlich geringen Verunreinigungen (insbesondere Phosphorarsen) zuzuschreiben ist.

Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse.

Von

A. CLASSEN.

Herr RÜDORFF erklärt in No. 5 *dieser Zeitschr.*, meine Ben
kungen über seine Versuche[1] richteten sich nur gegen ganz neb
sächliche Dinge, welche die eigentliche Sache gar nicht berühr
In diesen Bemerkungen wurde nun Herrn RÜDORFF nachgewie
dafs er in die Grundbegriffe der Elektrolyse nicht eingedrun
ist, da er die Kenntnis der Stromstärke für überflüssig erklärt,
Einflufs der Stromdichte und Spannung nicht kennt, und dafs
Nichterfolg bei einzelnen Methoden einzig darauf zurückzuführen
dafs Herr RÜDORFF die Methoden nicht korrekt nach Vorsch
sondern unsachgemäfs, ohne Berücksichtigung der elektrischen Gröſ
ausführte.

Wie Herr RÜDORFF in seiner ersten Veröffentlichung ber
erklärte,[2] hat er auch mit den Methoden anderer Autoren du
weg keinen Erfolg erzielt. Dies war durchaus selbstverständl
da die gegebenen Bedingungen nicht innegehalten wurden; er mu
sie eben für seine Stromquellen und Elektroden umändern. H
Herr RÜDORFF sich zuvor mit den elektrischen Gröfsen befa
zumal mit der Stromdichte, so würde eine einfache Rechn
genügt haben,[3] um ihm mit seiner Stromquelle und sei
Elektroden Resultate zu verschaffen. Es ist also völlig unzutreffe
wenn Herr RÜDORFF annimmt, dafs „manche laut gepriesene
thode" nur in der Hand ihres Erfinders gute Resultate gebe;[4]
handelt sich eben nur um sachgemäfse Ausführung der Metho
überhaupt.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 214. [2] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892. Heft 1.
[3] Siehe meine *quantitative Analyse durch Elcktrolyse.* 3. Aufl. S. 54.
[4] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892. Heft 1.

Herr Rüdorff brauchte sich nur vor Beginn seiner sogenannten kritischen Untersuchungen in der Litteratur umzusehen, um diese, auf Grund experimenteller Arbeiten aufgestellte Behauptung weiter bestätigt zu finden. v. Miller und Kiliani[1] sprechen sich ebenfalls dahin aus, dafs die erfolgreiche Durchführung einer jeden elektrolytischen Fällung eine bestimmte Stromdichte erfordere, welche abhängig ist einerseits von der Stromstärke, andererseits von der Oberfläche der Elektrode, an welcher der Niederschlag sich bilden soll.[2] Felix Oertel[3] bestätigt neuerdings, dafs elektrolytische Methoden ohne genaue Angaben über Stromstärke bezw. Stromdichte ohne Wert seien, und lenkt die Aufmerksamkeit der Fachgenossen ausdrücklich auf diesen Punkt. Die Ergebnisse der Elektrolyse sind, wie an anderer Stelle schon ausgeführt, von den Versuchsbedingungen ebenso abhängig, wie die der gewöhnlichen gewichts- und mafsanalytischen Methoden. Das Ignorieren der Versuchsbedingungen erklärt auch die Annahme einzelner, dafs die Zuverlässigkeit der Elektrolyse geringer sei, als die der bisherigen Gewichtsanalyse. In überzeugender Weise wird dies neuerdings durch die Veröffentlichungen in No. 9 und 15 der *Chem.-Zt.* d. J. bewiesen, wo drei Chemiker bei Bearbeitung desselben Gegenstandes zu drei verschiedenen Resultaten gelangen.

Wenn nun Herr Rüdorff den Standpunkt vertritt, dafs die Kenntnis der Stromstärke und Spannung nebensächliche Dinge sind, und dafs quantitative Elektrolysen in Elektroden von beliebiger Form und Gröfse mit Erfolg ausgeführt werden können, ohne die Stromdichte zu berücksichtigen, so kann Herr Rüdorff auch behaupten, dafs man zum Telegraphieren der Elektrizität nicht bedarf. Dieser Standpunkt ist ebenso wenig weiter diskutierbar, als die Ansicht, welche Herr Rüdorff über die geeignetste Stromquelle vertritt.[4]

Die ungenannten Leidensgefährten des Herrn Rüdorff haben ohne Zweifel ebenfalls die Methoden ohne Berücksichtigung der in Betracht kommenden Faktoren ausgeführt.[5]

---

[1] *Lehrbuch der analytischen Chemie.* 2. Aufl. München 1891.

[2] Man vergleiche meine Bemerkungen. *Diese Zeitschr.* 3, 216.

[3] *Chem-Zt.* 17 (1893). No. 11.

[4] Zu Gunsten der Accumulatoren, als zweckmäfsigste Elektrizitätsquelle für chemische Laboratorien hat sich kürzlich noch Prof. K. Elbs in längerer Darlegung der Verhältnisse ausgesprochen. (*Chem-Zt.* 1893, No. 7 u. 8.)

[5] Dafs jeder Praktikant meines Laboratoriums ohne vorherige Übung imstande ist, die Rüdorffschen Behauptungen bezüglich leichter Ausführbarkeit und Genauigkeit meiner Methoden zu widerlegen, ist bereits in meinen „Be-

Im übrigen steht nach wie vor jedem Fachgenossen, welcher sich von der leichten Ausführbarkeit der Methoden zu überzeugen wünscht, das hiesige Laboratorium zur freien Verfügung.

---

merkungen“ bewiesen. Auch wurden in der 3. Aufl. meines Lehrbuches eine Anzahl von Laboratorien namhaft gemacht, welche meine Apparate und Methoden mit Erfolg anwenden, und könnte ich diese Liste, infolge mir neuerdings zugegangener Mitteilungen von Fachgenossen, welche in der Beurteilung der RÜDORFFschen Arbeiten mit uns übereinstimmen, noch vermehren.

Über die Holminerde.

Von

KARL HOFMANN und GERHARD KRÜSS.

Mit 2 Figuren im Text.

Nachdem aus der früheren Erbinerde durch MARIGNAC die farblose Ytterbinerde und durch NILSONS Untersuchungen das ungefärbte Skandiumoxyd abgesondert waren, versuchte P. T. CLEVE,[1] die eigentliche Erbinerde rein darzustellen. Trotzdem bei dieser Gelegenheit beträchtliche Mengen des rosafarbenen Erbinoxydes in hunderte von Fraktionen zerlegt wurden, gelang es CLEVE nicht, eine Reihe von Oxyden mit konstantem Molekulargewicht zu erhalten, wodurch die Einheitlichkeit dieser Erbinerde erwiesen gewesen wäre. CLEVE machte darauf aufmerksam, dafs die stärker basischen Anteile der Erbinerde aus mehr oder weniger gelb gefärbten Oxyden bestanden und dafs die Lösungen derselben im Absorptionsspektrum durch zwei Streifen ($\lambda = 640$—642 und 536), welche der rosafarbenen Erbinerde nicht zuzukommen schienen, charakterisiert waren. Zugleich zeigten die gelben, aus Erbinerde gewonnenen Oxyde ein niedrigeres Molekulargewicht, als die rosa Erden, woraus CLEVE auf das Vorhandensein einer neuen Erde, welche er als Oxyd des Holmiums oder als Holminerde bezeichnete, schlofs.

Dem Holmium kommt nach jener Untersuchung, wenn man für das Oxyd die Verbindungsform Ho_2O_3 annimmt, ein Atomgewicht von ungefähr 160 zu. Die Verbindungen des Holmiums sind es, die nach P. T. CLEVE vornehmlich die oben angeführten Absorptionsstreifen bei $\lambda = 640$ und 536 im Spektrum erzeugen.

Bald nach jener Mitteilung erklärte SORET[2] das Holmiumoxyd für identisch mit einer Erde, deren Existenz durch MARIGNACS Versuche schon wahrscheinlich gemacht war und welche SORET nach absorptionsspektralanalytischer Untersuchung ein Jahr zuvor[3] mit dem Zeichen X belegt hatte. CLEVE bestätigte[4] dann die Identität des SORETschen X mit seiner Holminerde.

---

[1] *Compt. rend.* **89**, 478. — [2] *Compt. rend.* **89**, 521.
[3] *Compt. rend.* **88**, 424; *Arch. sc. phys. nat.* Genève (1878) **68**, 99.
[4] *Compt. rend.* **91**, 328.

Wenige Jahre später zerlegte Lecoq de Boisbaudran[1] diese Erde in zwei neue Oxyde; das stärker basische bezeichnete er als das Oxyd des Dysprosiums (von δυσπρόσιτος = schwer zugänglich), während er dem schwächer basischen Teil den Namen Holminerde liefs. Das Dysprosium war nach Lecoq charakterisiert durch die Streifen: $\lambda = 804.0$; 756.5; 475.0; 451.5; 427.5. — Crookes[2] fand jedoch, dafs eine Fraktion von Gadolinit-, beziehungsweise Samarskiterden deutlich den Dysprosiumstreifen bei $\lambda = 451.5$ zeigte, ohne die Dysprosiumlinie bei $\lambda = 475.0$ im Spektrum aufzuweisen. Hieraus, wie auch nach einer anderen analogen Beobachtung folgerte Crookes, dafs das Dysprosium, welches nur einen Teil des Cleveschen Holmiums repräsentierte, selbst ein zusammengesetzter Körper ist.

Zu entsprechenden Resultaten kamen G. Krüss und L. F. Nilson,[3] als sie die aus verschiedenen Mineralen gewonnenen seltenen Erden einem vergleichenden absorptionsspektralanalytischen Studium unterwarfen. So war von allen Holmiumlinien beispielsweise im Spektrum des Brevigthorites nur eine Linie mit grofser Intensität sichtbar und zwar gerade diejenige, welche in dem gewöhnlichen Holmiumspektrum am schwächsten ist; die sonst intensiveren Holmiumlinien waren in diesem Spektrum nicht vorhanden. Dieselben zeigten sich in Materialien anderer Herkunft und zwar auch hier in wechselnder Weise, indem in einigen Fällen die einen, in anderen Fällen andere Holmiumlinien intensiver im Spektrum auftraten. Nach Kombination alle[illegible] Beobachtungen sprachen Krüss und Nilson die Ansicht aus, da[illegible] das ursprüngliche Holmium wohl aus sieben Teilen bestehe, welch[illegible] mit den Zeichen $X\alpha$, $X\beta$, $X\gamma$, $X\delta$, $X\varepsilon$, $X\zeta$, $X\eta$ belegt wurden, un[illegible] deren Nitratlösungen an folgenden Stellen im Spektrum Absorption[illegible] streifen aufweisen:

$$X\alpha = 640.4;\ X\beta = 542.6;\ X\gamma = 536.3;\ X\delta = 485.5;\ X\varepsilon = 474.5;$$
$$X\zeta = 451.5;\ X\eta = 428.5.$$

Diese Schlufsfolgerung wurde gemacht nach den gleichen Gesicht[illegible] punkten, die zur Entdeckung der Holminerde selbst geführt hatte[illegible] — Wir stellten es uns nun zur Aufgabe, die auf spektralanalytisch[illegible] Beobachtungen gegründete Ansicht, dafs Holminerde ein zusamme[illegible] gesetzter Körper sei, durch Äquivalentbestimmungen einer Anza[illegible] von Holminerden in kritischer Weise auf ihre Richtigkeit zu prüfe[illegible]

[1] *Compt. rend.* **102**, 1003. — [2] *Chem. News* **54**, 13.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 2134.

Das zu dieser Untersuchung verwendete Material war uns zugleich mit den vor kurzem erwähnten Erbinmaterialien[1] von Herrn L. F. NILSON in Stockholm in liebenswürdigster Weise zur Untersuchung überlassen worden, wofür wir Herrn NILSON zu grofsem Dank verpflichtet sind. Das Material stammte aus Gadolinit und Euxenit; es war sorgfältig von allen Erden der Cergruppe befreit und bestand aus folgenden Teilen:

1.	Holmin I Gewicht der Erde	= 85.5 g
2.	Holmin II „ „ „	= 13.4 g
3.	1. Fällung als basisches Nitrat aus Holmin I	= 12.6 g
4.	2. Fällung „ „ „ „ „	= 14.2 g
5.	3. Fällung „ „ „ „ „	= 8.7 g
6.	4. Fällung „ „ „ „ „	= 10.4 g.

Die Farbe der Oxyde von 1 und 2 war gelb, etwa wie der Dotter eines Hühnereies; dagegen waren 3 und 4 bei zurücktretendem Gelb von deutlich rötlicher Nüance, während 5 und 6 den Übergang bildeten zu den Materialien Holmin I und Holmin II. Im Absorptionsspectrum sämtlicher Teile waren die X-linien mit ausnehmender Stärke vertreten, dazu kamen noch die von KRÜSS und NILSON mit ? bezeichneten Linien bei $\lambda = 539.9$ und 488.8, von denen erstere sogar die neben ihr stehende, dem $X\beta$ ($\lambda = 542.6$) zugehörende an Stärke weit übertraf. $Er\alpha$ bei $\lambda = 654.7$ und $Er\beta$ bei $\lambda = 523.1$ waren in 3 ziemlich stark wahrzunehmen, während dieselben in 1 und 2 nur sehr schwach auftraten.

Die Atomgewichte waren folgende:

1	2	3	4	5	6
139.1	145.6	163.6	163.1	160.5	155.5.

Die Hauptmaterialien 1 und 2 wurden als ziemlich identisch betrachtet und vereinigt. Sie enthielten neben viel Holmin- und Terbinerde vornehmlich Yttria, wodurch sich nach den Äquivalentbestimmungen[2] jener Erden die beträchtlich unter 160 liegenden Atomgewichtswerte 139.1 und 145.6 ergeben hatten. Holmin I und II wurden wiederholt mit salzsaurem Anilin[3] in Fraktionen zerlegt; es fallen diese Operationen mit Vorarbeiten zusammen, um diese

[1] Vergl. G. KRÜSS: Über die Erbinerde, *diese Zeitschr.* **3**, 354, 355, 365.

[2] Dieselben wurden nach den Angaben in *dieser Zeitschr.* **3**, 45—55 ausgeführt; vor jeder Äquivalentbestimmung wurden die zur Analyse benutzten Teile der Erde sorgfältigst gereinigt.

[3] Vergl. *diese Zeitschr.* **3**, 108—115.

Materialien auch auf Terbinerden zu verarbeiten. Über die speziell bei diesen Fraktionierungen gemachten Beobachtungen wird in Bälde berichtet. Nachdem hierdurch aus Materialien 1 und 2 ein Teil der Yttererde entfernt war, zerlegten wir den Rest durch systematische, stets durch Äquivalentbestimmung der Erden geleitete weitere Verarbeitung mit salzsaurem Anilin und gelangten nach mehr denn hundert Operationen zu folgender Reihe:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		131.0	137.2	144.4	152.1	155.0	158.3	158.6	158.8

11	12	13	14
161.4	161.6	161.5	161.8.

Die Konstanz der für Fraktion 11 bis 14 gefundenen Werte liefs vermuten, dafs hier eine einheitliche Erde vorlag, was auch dadurch bestätigt erschien, dafs die Absorptionsspectra dieser Fraktionen sowohl hinsichtlich der relativen, wie auch der absoluten Intensität der einzelnen Linien sich als gleich erwiesen. Diesen Linien entsprachen folgende Wellenlängen und Bezeichnungen:

$Er\alpha = 654.7$	sehr schwach	$Er\beta = 523.1$	schwach
$X\alpha = 640.4$	stark	$X\delta = 485.5$	stark
$X\beta = 542.6$	schwach	$X\zeta = 474.5$	sehr schwach
$? = 539.9$	sehr stark	$X\eta = 428.5$	stark.

Es lag somit ein ausgezeichnetes Holmiummaterial vor. Dazu kommt, dafs Cleve das Atomgewicht des Holmiums angenähert = 160 setzt, welche Zahl den oben gefundenen Werthen 161.4 — 161.8 sehr nahe kommt.

Weiter ist zu beachten, dafs die von Herrn Nilson aus Holminerde I gewonnenen Abscheidungen basischer Nitrate bei der Analyse folgende Atomgewichtswerte ergaben:

1 Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
163.6	163.1	160.5	155.5.

Auch hier fällt auf, dafs Nitratfällung 1, 2 und 3 hinsichtlich des Atomgewichtes sich voneinander viel weniger unterscheiden als 3 und 4. Daraus konnte man schliefsen, dafs in 1, 2 und 3 eine einheitliche Erde angehäuft war. Dazu weichen die Atomgewichte nicht bedeutend ab von denen der obigen Anilinfraktionen 11—14. Das Spectrum von Fällung 1, 2 und 3 zeigte jedoch die beiden Erbiumlinien mit beträchtlicher Intensität, während 4 (R^{III} 155.5) hierin mit den obigen Anilinfraktionen übereinstimmte.

Durch wiederholte Bearbeitung mit salzsaurem Anilin wurde aus 4 (R^{III} 155.54) eine Erde abgeschieden, welche für R^{III} 162.1 zeigte. Diese letztere wurde, da sie sich im Spectrum von den Erden mit 161.4—161.8 (Seite 402) nicht unterschied, mit diesen vereinigt. Dieses Material enthielt rund 20 g Erde von gelber Farbe, wie dies Cleve für das Holmin angab. Im Wasserstoffstrome reduciert, wurde die Farbe weifs, ohne dafs bei 0.4 g Oxyd ein Gewichtsverlust konstatiert werden konnte. Vergleichsweise wurden gleiche Mengen reducierter und nicht reducierter Erde im gleichen Quantum luftfreier, verdünnter Salzsäure im CO^2strome gelöst. Die Absorptionsspectra beider Proben waren sowohl hinsichtlich der absoluten, als auch der relativen Intensität identisch. Es scheint demnach eine Abhängigkeit des Absorptionsspectrums der Holminerde von deren Oxydationsstufe nicht zu existieren.

Ein Teil dieser Erde wurde probeweise als möglichst neutrales Chlorid mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefällt. Der gefällte Teil enthielt eine Erde entsprechend einem R^{III} 161.8; der nicht gefällte Teil enthielt eine solche mit R^{III} 161.6. Auch gegen dieses Reagens verhielt sich also die Erde als homogen, dem Spectrum nach war sie vornehmlich Holminerde.

Nunmehr wurden sämtliche Erden mit ca. 161.6 vereinigt und aus diesem Materiale mit salzsaurem Anilin zunächst eine Lösung genommen. Aus dem Rest wurde eine Anilinfällung erzielt[1] und so abwechselnd die schwächeren und stärkeren Komponenten zu entfernen gesucht.

Es ergab sich folgende Reihe:

1	2	3	4	5	6	7	8
156.2	159.13	160.85	161.24	162.3	163.9	164.15.	

Also auch hier war die anfängliche Konstanz der Atomgewichte trügerisch und die weitere Verarbeitung mit HCl-Anilin führte zu dem Resultate, dafs keine Erde von einheitlicher Zusammensetzung mit R^{III} 161.5 anzunehmen ist; es wurde die folgende Reihe erhalten:

1	2	4	5	6	7	9	Rest
159.98	163.77	164.0	165.3	165.2	166.87	166.2	167.0

Die jetzt erhaltenen Erden waren von 4 an mehr und mehr rötlich gefärbt. No. 1 liefs sich durch einmalige Fällung mit Anilin zerlegen in Erden, welche ein R^{III} von 154.7 und 163.5 besafsen.

[1] Alles Nähere über Ausführung dieser Operationen siehe in den Abhandlungen über Verhalten der Erden gegen salzsaures Anilin, sowie über Erbinerde. (l. c.)

Beachtenswert ist der Verlauf der Atomgewichte von No. 4 au. Graphisch läfst sich derselbe folgendermafsen darstellen:

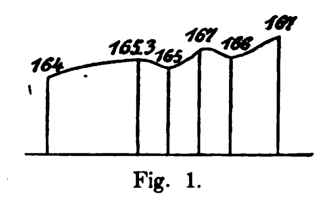


Fig. 1.

Bei nochmaliger Bearbeitung dieser graphisch dargestellten Fraktionsreihe, wobei aus den schwächer basischen Fraktionen Lösungen genommen wurden, welche zu den stärkeren Basen kamen, während umgekehrt aus diesen Fraktionen Fällungen zu den schwächeren Anteilen gegeben wurden, gelang es, obige Erscheinung deutlicher hervortreten zu lassen. Man erhielt nämlich:

1	2	3	4	5	6	7	8
167.1	164.8	166.05	166.2	167.6	160.1	168.5	162.8

oder gezeichnet:

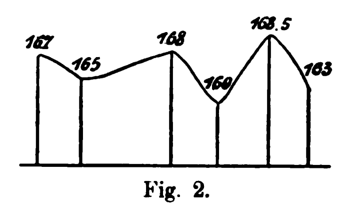


Fig. 2.

Von nun an wurden die Erden, wie sie einzelnen Teilen der Kurve[1] entsprachen, für sich verarbeitet, wodurch es gelang, das zweite Maximum auf 169.3, das dritte Maximum auf 169.43 zu erhöhen, während das zweite Minimum, das immer noch einem Holmiumatomgewichtswerte entsprach, auf 158.5 herabgedrückt werden konnte.

Zur spektralanalytischen Untersuchung wurden Proben durch Fällen mit Ammoniak, dann mit Oxalsäure gereinigt und die durch Verglühen der Oxalate dargestellten Oxyde abgewogen und in Reagensröhren von gleicher Weite in der zur Erzielung gleicher

[1] Es ist höchst auffallend, dafs die Atomgewichte der Kurvenmaxima den mittleren Atomgewichte des Erbiums, für welches Cleve 166 angiebt, sehr nahe kommen, während die Spectra sich scharf unterschieden von dem Spectrum einer Erbinerde mit R^{III}=166.

Koncentration erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst. Dabei ergab sich, dafs in den Fraktionen, welche dem ersten Maximum und Minimum entsprechen, die mit ? bezeichnete Linie mit einer Wellenlänge von 539.9 die Linie Erβ = 523.1 an Intensität übertraf, während bei dem zweiten Maximum beide nahezu gleich stark waren. Von da an trat mit abnehmender Basicität der Oxyde die Linie 539.9 hinter der Erβlinie mehr und mehr zurück. Andere Unterschiede hinsichtlich der relativen wie auch der absoluten Intensität der verschiedenen Absorptionsmaxima im Spektrum waren merkwürdigerweise nicht zu bemerken.

Das nach obigem verarbeitete Holmiummaterial hatte, wie erwähnt, die Eigenschaften, welche man der reinen Holminerde zuteilt. Die Farbe des Oxydes war gelb, das Absorptionsspectrum zeigte fast nur Holmiumlinien, und endlich lieferte die Äquivalentbestimmung für ein R^{III} das Atomgewicht von 161.5 (Seite 410.) Dieser Wert lag dem von Cleve angenommenen R^{III}=cc 160 sehr nahe.

Zudem war diese Erde durch fraktionierte Fällung mit Kaliumsulfat nicht mehr zerlegbar. Auch die teilweise Zersetzung der Nitrate durch Hitze ergab für die betreffenden Fraktionen merkwürdig geringe Differenzen der Atomgewichte. Schliefslich hatte auch die Behandlung mit salzsaurem Anilin anfänglich keine wahrnehmbare Zerlegung zu bewirken vermocht. Erst durch wiederholte Einwirkung dieses Reagens war es möglich, darzuthun, dafs dieses Holmin keine einheitliche Erde darstellt. Die Aufarbeitung der schwächer basischen Fraktionen hatte dann gezeigt, dafs die Holmiumlinien sich koncentrierten in einem Materiale, das bei weiterer Behandlung eine Atomgewichtskurve von wellenförmiger Gestalt gab.

Dieselbe erinnert unwillkürlich an die bei Untersuchung der Erbinerde erhaltenen Resultate,[1] so dafs man die aus der eigentlichen Holminerde[2] entsprechend den graphisch dargestellten Fraktionsreihen erhaltenen Erden fast für identisch mit den aus der Erbinerde gewonnenen Oxyden halten könnte; diese Vermutung könnte man machen, wenn man sich lediglich auf die Resultate der Äquivalentbestimmungen stützt. Betrachtet man dagegen die Absorptionsspektren, so zeigen die aus Erbin gewonnenen Erden die Erα- und Erβ-linien sehr intensiv, die aus Holmin erhaltenen Oxyde jedoch die X- oder Ho-linien in höchst charakteristischer Weise und die

[1] Vergl. *diese Zeitschr.* **8**, 360—367.

[2] Aus welcher Bestandteile mit $R^{III} =< 160$ abgesondert werden konnten.

Er-linien nur sehr schwach. Dieses schwache Auftreten der Er-lini ist auch ganz verständlich, denn zur Bereitung unserer Holminei (S. 410) war aufser den nach Seite 409 von Herrn NILSON erhalter Holminmaterialien I und II nur noch ein Teil der 4. basisch Nitratfällung aus Holmin I verwendet. Die 1., 2., 3. Fällung l sischer Nitrate aus Holmin I sind zu obiger Untersuchung ni benützt, denn sie boten als schwächere Basen Gefahr, beträchtlich Mengen von Erbinerde in den Prozefs einzuführen. Durch A lassung jener Fraktionen bei der Verarbeitung war von vornher eine „Isolierschicht“ gegen die frühere Erbinerde errichtet. De entsprechend zeigten die Holminerden auch nur sehr schwa Er-linien.

Fafst man die Resultate obiger Versuche mit denjenigen (im letzten Hefte mitgeteilten Untersuchung über Erbinerde zusamm so sieht man, dafs einerseits Erden mit R^{III} ca. 166 mit intensi Erbiumlinien, andererseits Erden mit R^{III} ca. 166 mit vorzüglich Holmiumspektrum erhalten wurden. Die Erbinerden waren schwächer basischen Yttererden, die Holminerden aus stärker ba schen, vornehmlich Yttria ($Y = 90$) enthaltenden Yttererden gewonn Zugleich ist durch diese Versuche auf gewichtsanalytischem We gezeigt, dafs die Holminerde ohne Zweifel ein zusammengesetz Körper ist, und eine Ansicht bestätigt, die sich nach den anfa dieser Mitteilung citierten spektroskopischen Beobachtungen sch mit grofser Wahrscheinlichkeit begründen liefs.

In Bezug auf die Zusammensetzung der Erbinerden und d Holminerden kann man nach den vorliegenden Resultaten naturgem nur Vermutungen aussprechen. Es scheinen in der Erbin- u der Holminerde Erdkomplexe, welche aus zwei, drei oder mehre Oxyden bestehen, vorzuliegen; je nach der Kombination, in welc die Erden sich befinden, kommen die Erscheinungen zu stan welche früher zur Charakterisierung der Erbinerde und der Holm erde geführt haben.

Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.

Elektrolytische Trennungen.

Von

EDGAR F. SMITH und J. COLEMAN SALTAR.

1. Trennung des Kupfers von Wismut.

Nach den in dem hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen zu urteilen, scheint die einzige befriedigende Methode zur Trennung dieser beiden Metalle auf elektrolytischem Wege diejenige zu sein, welche von SMITH und FRANKEL[1] auseinandergesetzt und veröffentlicht wurde, nämlich die Einwirkung des Stromes auf eine citronensaure Lösung der betreffenden Metalle unter Zusatz eines bestimmten Gewichts von Cyankalium. In SMITHS *Electrochemical Analysis*, S. 91, ist angegeben, dafs Kupfer aus der freie Salpetersäure enthaltenden Lösung nicht von Wismut getrennt werden kann, während sich in der letzten Ausgabe (Dritte Auflage) von CLASSENS *Analyse durch Elektrolyse* Angaben, wie die folgenden, befinden:

„So scheidet sich durch Einwirkung des Stromes von früher bezeichneter Stärke das Kupfer frei von Wismut aus" Seite 144; und ferner: „Die Trennung gelingt indes aus der freie Salpetersäure enthaltenden Auflösung." Seite 123.

Diese Meinungsverschiedenheit in Bezug auf das Verhalten der beiden Metalle gegen den elektrischen Strom in Gegenwart von freier Salpetersäure veranlafst uns, dieses Verhalten einer noch sorgfältigeren Prüfung zu unterwerfen. — Es folgen die Resultate:

Zunächst wurde eine Kupferlösung von bekannter Stärke hergestellt. Sodann wurden zwei gleiche Volumen derselben, unter Zusatz von 20 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2) und Verdünnung mit Wasser auf 200 ccm, der Einwirkung eines Stromes von 3—4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute ausgesetzt. Das niedergeschlagene Kupfer wog:

a. 0.1342 g, b. 0.1340 g. Berechnet 0.1340 g.

Es sei hier bemerkt, dafs die Bedingungen bei beiden Versuchen, was Stromstärke, Verdünnung und Volumen der verwandten

[1] *Amer. Chem. Journ.* 12, 434.

Salpetersäure anbetrifft, genau dieselben waren, wie die von CLASS bei der Trennung des Kupfers von beigemengten Metallen a gegebenen. (Siehe *Analyse durch Elektrolyse*, S. 79, 3. Aufl.)

Der nächste Schritt in unseren Versuchen bestand darin, ei Wismutlösung von bekanntem Gehalt herzustellen. Dieselbe wur aus salpetersaurem Wismut bereitet und enthielt nur so viel Salpet säure (spec. Gewicht 1.1), als zum Verhüten der Bildung basisch Salzes beim Verdünnen mit Wasser notwendig war. 10 ccm dies Lösung enthielten 0.0593 g metallisches Wismut.

Versuch 1. — 10 ccm salpetersaurer Wismutlösung (= 0.0593 g metallisc Wismut) wurden mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und der Einwirkung ei Stromes ausgesetzt, welcher 2.2 ccm elektrolytischen Gases in der Min erzeugte. Die Flüssigkeit wurde vermittelst des Hebers von dem Metall gezogen und letzteres mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. D niedergeschlagene Wismut wog 0.0587 g.

Versuch 2. — Unter ähnlichen Bedingungen wie beim ersten Versu jedoch bei einer Stromstärke von 2.7 ccm elektrolytischen Gases per Minute, w das erhaltene Metall 0.0590 g.

Versuch 3. — Unter denselben Bedingungen wie in 1 und 2 und ei Stromstärke von 2.1 ccm elektrolytischen Gases per Minute wog der Wism niederschlag 0.0593 g.

Versuch 4. — Bei gleichen Bedingungen, wie unter 3 angegeben, wog d erhaltene Wismut 0.0593 g.

Bei jedem dieser Versuche haftete der Metallniederschlag fe an der Schale und zeigte nicht die geringste Neigung zu Schwam bildung, ein Umstand, der fast immer eintritt, wenn das Metall a irgend einer anderen Lösung niedergeschlagen wird. Das metallisc Wismut wurde vermittelst Wasser, Alkohol und Äther ausgewasch Nach Zusatz von Ammoniak und Schwefelwasserstoff blieben Filtrate klar, und am positiven Pol waren keine Niederschläge entdecken. Die Behauptung ist daher richtig, daſs Wismut sel aus salpetersaurer Lösung vollständig durch den elektrischen Str niedergeschlagen werden kann.

Es entstand jedoch die Frage, welchen Einfluſs mehr konc trierte Salpetersäure auf die Fällung dieses Metalles ausüben wür Dieselbe findet in den folgenden Versuchen ihre Beantwortung:

Versuch 1. — 10 ccm salpetersaurer Wismutlösung (= 0.0593 g metallisc Wismut enthaltend) wurden, nach Zugabe von 25 ccm Salpetersäure (sp Gewicht 1.2), auf 200 ccm verdünnt und dann der Einwirkung eines Strom welcher 2.4 ccm elektrolytischen Gases per Minute erzeugte, ausgesetzt. I niedergeschlagene Wismut wog 0.0573 g. Schwefelwasserstoff brachte in dem Fil eine Trübung hervor, und Wismutsuperoxyd setzte sich am positiven Pole ab.

Versuch 2. — In diesem Falle wurde die Säuremenge auf 30 ccm (spec. Gewicht 1.2) erhöht, während die übrigen Bedingungen unverändert blieben. Das niedergeschlagene Metall wog 0.0425 g.

Versuch 3. — Bei diesem Versuch verwandten wir 10 ccm der Wismutlösung (= 0.0593 g), 5 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2), Totalverdünnung 200 ccm, während der Strom 3 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Die Fällung ging des Nachts vor sich, das niedergeschlagene Metall wog 0.0573 g, und das Filtrat enthielt Wismut in Lösung.

Versuch 4. — Die in Versuch 3 angegebenen Bedingungen wurden beibehalten, nur mit der Ausnahme, dafs der Strom 3.9 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene Metall wog 0.0575 g, während das Filtrat noch Wismut enthielt.

Bei diesen Versuchen wurde jedesmal die Ausscheidung von Wismutsuperoxyd am positiven Pol beobachtet. Die Ausscheidung des Metalles war bei Gegenwart von 20—30 ccm Salpetersäure von 1.2 spez. Gewicht unvollständig, und selbst bei Anwendung eines Stromes, welcher 3—4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute hervorbrachte, war dies der Fall.

Während die Säure, wenn in beträchtlicher Menge vorhanden, die Ausscheidung des Metalles zu verzögern scheint, thut sie dies selbst dann nicht, wenn die von Classen zur Trennung des Kupfer von Wismut etc. vorgeschriebenen Bedingungen eingehalten werden.

Nachdem wir die obigen vorläufigen Versuche angestellt hatten, um uns mit dem Verhalten der Metalle vertraut zu machen, wenn dieselben getrennt der elektrolytischen Analyse unterworfen werden, schritten wir zur Abscheidung derselben aus Gemischen. Zahlreiche Versuche wurden angestellt; wir geben jedoch in folgendem nur die Resultate von einigen wenigen.

Versuch 1. — 10 ccm einer Kupferlösung (= 0.1340 g metallisches Kupfer) und 10 ccm einer Wismutlösung (= 0.0593 g metallisches Wismut), nebst 30 ccm Salpetersäure (1.2 spec. Gewicht), bei einer Totalverdünnung auf 200 ccm wurden der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher 4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Der Kupferniederschlag wog 0.1872 g.

Die mit dem positiven Pol der Batterie verbundene Spirale war mit Wismutsuperoxyd dicht bedeckt. Das Filtrat vom Kupferniederschlag erwies bei der Prüfung die Abwesenheit beider Metalle. Das niedergeschlagene Kupfer wurde nach der Wägung aufgelöst und auf Wismut geprüft. Letzteres erwies sich als anwesend, so dafs sich als Resultat die völlige Ausscheidung beider Metalle ergiebt, und zwar scheidet sich das Wismut an beiden Polen gleichzeitig ab.

Versuch 2. — 10 ccm einer Wismutlösung (= 0.0060 g metallisches Wismut), 10 ccm einer Kupferlösung (= 0.1340 g metallisches Kupfer), nebst

20 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2, Totalverdünnung 200 ccm), gaben, we einem Strome von 4 ccm elektrolytischen Gases per Minute ausgesetzt, ein Niederschlag, welcher 0.1387 g wog.

Das Filtrat war frei von Metallen. Der vom positiven Pol ausgehen Draht war mit einem schwarzen Beschlage bedeckt, welcher wism haltig war. Das metallische Kupfer enthielt ebenfalls Wismut.

Versuch 3. — 10 ccm der Kupferlösung (= 0.1340 g Kupfer), 10 ccm W mutlösung (= 0.0006 g metallisches Wismut), 20 ccm Salpetersäure (spec. Gewic 1.2), verdünnt auf 200 ccm, wurden einem Strome ausgesetzt, welcher 3.2 c elektrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Der Kupferniederschlag wog 0.1341.

Die mit dem positiven Pol verbundene Spirale war deutlic gefärbt. Ein Nachweis von Wismut in dem gefällten Kupfer ga kein entschiedenes Resultat. Dies kann nicht überraschen, wen man den geringen Betrag, welcher zugegeben wurde, in Betracl zieht. Über die Ausscheidung am positiven Pol konnte jedoc kein Zweifel herrschen, und es ist von grofsem Interesse, das Au treten einer so kleinen Menge an dieser Stelle konstatieren z können. Wiederholte Versuche ergaben dasselbe Resultat.

Versuch 4. — 10 ccm der Kupferlösung (= 0.1340 g metallisches Kupf 10 ccm einer Wismutlösung (= 0.0118 g metallisches Wismut), 20 ccm Salpet säure (1.2 spec. Gewicht), auf 200 ccm verdünnt, gaben vermittelst eines Strom von 3—4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute einen Niederschlag v 0.1432 g Gewicht, welcher Wismut enthielt.

Wismut wurde auch als Oxyd am positiven Pol ausgeschiede Das Filtrat von den Metallen gab, bei Zugabe von Ammoniak u Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag.

Die Ausscheidung der beiden Metalle war also eine vo ständige, während das Wismut an beiden Polen auftrat.

Auf Grund obiger Versuche sehen wir uns veranlafst, erklären, dafs diese Metalle in salpetersaurer Lösung nicht elektr lytisch trennbar sind. Wir bemerken auch, dafs CLASSEN bei d Beschreibung seines Verfahrens zur Ausscheidung von Kupfer a salpetersaurer Lösung vermittelst des elektrischen Stromes folgend auffallende Beobachtung macht:

„Bei Gegenwart von Antimon, Arsen oder Wismut gehe Anteile derselben in den Kupferniederschlag über (Seite 80, *Analyse durch Elektrolyse.*)

2. Blei von Wismut.

Es wird angenommen, dafs die elektrolytische Trennung dies Metalle aus salpetersaurer Lösung eine vollständige ist, — dafs d

Blei als Bleisuperoxyd am positiven Pol ausgeschieden wird, während das Wismut sich gleichzeitig in metallischem Zustand am negativen Pol niederschlägt. Die in vorgehendem angegebenen Resultate mit Bezug auf die Trennung des Kupfers von Wismut sollten ein ganz verschiedenes Verhalten vermuten lassen. Es ist uns niemals eine Veröffentlichung von Resultaten vor Augen gekommen, welche eine Trennung dieser Metalle als thunlich und in jeder Beziehung als zufriedenstellend angegeben hätte, und deshalb möge unsere eigene Erfahrung in dieser Beziehung hier kurz Erwähnung finden.

Zunächst wurde eine Lösung von salpetersaurem Blei hergestellt. 10 ccm derselben (= 0.0996 g metallisches Blei) wurden mit 30 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2) gemischt, auf 170 ccm mit Wasser verdünnt und der Wirkung eines Stromes von 2—2.4 ccm elektrolytischen Gases per Minute ausgesetzt. Das Bleisuperoxyd wurde in einer ziemlich geräumigen Platinschale niedergeschlagen, welche mit dem positiven Pol der Batterie in Verbindung stand. Das Auswaschen führte man aus, ohne den Strom zu unterbrechen. Der Niederschlag wurde bei 110° C. getrocknet und enthielt 0.0996 g metallisches Blei. Ein zweiter auf dieselbe Weise ausgeführter Versuch ergab 0.0993 g Blei.

Wir elektrolysierten dann folgende Lösung: 10 ccm salpetersaures Blei (= 0.0996 g Blei), 10 ccm Wismutlösung (= 0.0118 g Wismut) und 30 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2). Der Strom gab 2.2 ccm elektrolytischen Gases per Minute. Das Bleisuperoxyd wurde auf der Platinschale aufgefangen und das Wismut auf der Aufsenseite eines grofsen Tiegels, welcher in der in der Platinschale enthaltenen Lösung hing. Das Filtrat enthielt kein Metall. Das Bleisuperoxyd wog 0.1174 g, statt 0.1150 g (der Theorie gemäfs), während das metallische Wismut 0.0017 g wog. Eine Prüfung des Bleisuperoxyds ergab das Vorhandensein von Wismut. Unter ähnlichen Bedingungen wie die vorhergehenden, nur mit der Ausnahme, dafs das zugegebene Wismut 0.0059 g betrug, wog der Niederschlag von Bleisuperoxyd 0.1213 g, statt 0.1150 g (der Theorie gemäfs). Derselbe war wismuthaltig. — Ein dritter Versuch ergab, dafs Wismut in dem Bleisuperoxyd vorhanden war.

3. Trennung von Kupfer, Blei und Wismut.

Eine Lösung, enthaltend 0.1340 g metallisches Kupfer, 0.0009 g metallisches Blei, 0.0011 g metallisches Wismut, 20 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2), verdünnt auf 190 ccm, wurde der Elektro-

lyse unterworfen bei einer Stromstärke von 2.3 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Nach zwölf Stunden war die Ausscheidung vollständig. Der Kupferniederschlag enthielt Wismut, während das Blei allem Anschein nach von Beimischungen frei war. Beim Vergröfsern der Gewichtsmengen von Blei und Wismut zeigten das Kupfer, sowohl wie das niedergeschlagene Bleisuperoxyd, Gegenwart von Wismut bei der Prüfung. Die Blei- und Wismutmengen wurden in den drei folgenden Versuchen vergröfsert, und in jedem Falle zeigte das niedergeschlagene Kupfer sowohl wie das Bleisuperoxyd das Vorhandensein des dritten Metalles. — Aus zuverlässiger Quelle ging uns kürzlich die Mitteilung zu, dafs gewisse, letzthin untersuchte Messingsorten Wismut enthalten. Im Falle diese auf elektrolytischem Wege untersucht würden, liefse sich wohl annehmen, dafs das ausgeschiedene Bleisuperoxyd mit Wismut versetzt sein würde; das niedergeschlagene Kupfer könnte letzteres Metall ebenfalls enthalten.

Weitere Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Metalle gegen den elektrischen Strom, in Gegenwart von Salpetersäure, werden gegenwärtig im hiesigen Laboratorium angestellt.

Universität von Pennsylvanien.

Über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Gold.

Von

GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT.

Nach J. THOMSENS Mitteilung[1] bilden sich bei Einwirkung von Chlor oder von Brom auf fein verteiltes, trockenes Gold Auroaurihalogenide — Au_2Cl_4, bezw. Au_2Br_4; dagegen lieferte uns die analytische Untersuchung der bei dieser Reaktion entstehenden Produkte Resultate, welche noch nicht zur Annahme derartiger Doppelhalogenverbindungen des Goldes zwingen.[2] Dieses hat einen weiteren Meinungsaustausch zwischen J. THOMSEN[3] und den Verfassern[4] veranlaſst, nach welchem die Existenz der Verbindungen Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 nicht sicherer festgestellt war, als zu Anfang der Diskussion. Gegen Ende des letzten Jahres ist nun E. PETERSEN[5] dafür eingetreten, daſs sich unter den von THOMSEN angegebenen Bedingungen jene Doppelhalogenverbindungen in der That bilden, was uns Veranlassung gab, nochmals die Einwirkung der Halogene auf Gold einer genaueren Betrachtung zu unterwerfen; im besonderen stellten wir über die Einwirkung von Brom neue Versuche an, da uns die Angabe PETERSENS, Gold nehme beim Behandeln mit Brom in der That nur zwei Atome Brom auf, nicht den Thatsachen zu entsprechen schien. Gemäſs den auch jetzt erhaltenen Versuchsergebnissen teilten wir in einer Notiz in dem vor wenigen Tagen erschienenen Hefte des *Journ. pr. Chem.* unsere Ansicht über diesen Gegenstand kurz mit. Es erübrigt noch, im folgenden unter Berücksichtigung der Publikationen von J. THOMSEN und von E. PETERSEN auch die Resultate unserer jetzigen Versuche etwas eingehender mitzuteilen.

Einwirkung von Chlor auf Gold.

Leitet man trockenes Chlor über trockenes pulverförmiges Gold, so bildet sich nach THOMSEN leicht $AuCl_3 . AuCl = Au_2Cl_4$. Zunächst zweifelte THOMSEN daran, daſs das erhaltene Produkt eine chemische

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **13**, 337. — [2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 2634.
[3] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 105. — [4] *Journ. pr. Chem.* [2] **38**, 77.
[5] *Journ. pr. Chem.* [2] **46**, 328–335.

Verbindung sei, sagt jedoch auf pag. 338 in *Journ. pr. Chem.* [2] **13**: „Da aber die Reaktion oft wiederholt wurde, und da es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor weder in der Hitze, noch bei niederer Temperatur, und auch nicht durch gleichzeitige Anwendung von gasförmigem Chlor und Chlorwasserstoff möglich war, eine gröfsere Chlormenge in die Verbindung hineinzubringen, so mufste ich mich dazu entschliefsen, das Produkt als eine bestimmte chemische Verbindung zu betrachten."

Unsere Wiederholung der THOMSENschen Versuche zeigte, dafs man auf diesem Wege ein Goldchlorid von wechselnder Zusammensetzung erhalten kann.[1] Als dann J. THOMSEN andere Versuchsbedingungen angab,[2] unter denen Gold 2 und nicht 3 Atome Chlor aufnähme, und wir auch diese Versuche wiederholten, gewannen wir Präparate, welche so ungefähr 2 Atome Chlor auf 1 Atom Gold enthielten, jedoch selbst bei oberflächlicher Betrachtung nicht einheitlich aussahen. Aufserdem ist hervorzuheben, dafs nach unserer zweiten Abhandlung[3] eines der durch Einwirkung von Chlor auf Gold dargestellten Produkte die Zusammensetzung, wie folgt, besafs:

	Gefundene Procente	Für Au_2Cl_4 berechnete Procente
Au	71.0	73.5
Cl	29.0	26.5.

Es war hierdurch gezeigt, dafs THOMSENS Mitteilung, Gold könne auch bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor nicht mehr Chlor, als dem Au_2Cl_4 entspricht, aufnehmen, durchaus nicht zutreffend ist. Hiernach, wie auch nach dem uneinheitlichen Aussehen des chlorierten Goldes glaubten wir, nicht mit Thomsen eine besondere Verbindung Au_2Cl_4 annehmen zu dürfen.

Nun ist vor kurzem EMIL PETERSEN für die Existenz dieser Verbindung eingetreten; aber auch durch PETERSENS analytische Untersuchung des chlorierten Goldes erscheint die Existenz jenes Doppelchlorides kaum sicherer festgestellt, als zuvor. PETERSEN führte nämlich fünf Chlorierungen von Gold aus und fand in den einzelnen Produkten den procentischen Chlorgehalt:[4]

Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	Für Au_2Cl_4 berechnete Procente
27.62	27.08	29.07	25.70	26.32	26.45.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 2638—2640.
[2] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 105.
[3] *Journ. pr. Chem.* [2] **38**, 81. — [4] *Journ. pr. Chem.* [2] **46**, **329**.

Bei der grofsen Leichtigkeit, durch gewöhnliche Gewichtsanalyse den Chlorgehalt einer Substanz auf 0.1—0.2% genau zu ermitteln, sind die enormen Schwankungen im gefundenen Chlorgehalt zwischen 25.70 und 29.07 viel eher ein Beweis dafür, dafs sich Produkte der wechselndsten Zusammensetzung bildeten, als dafs stets ein Au_2Cl_4 entstand. Um die Existenz einer neuen Verbindung zu erweisen, darf man sich nicht auf derartige Analysenresultate stützen; auch liefsen sich aus den einzelnen Analysen PETERSENS noch andere, kompliciertere Formeln für komplexe Goldhalogenverbindungen ableiten. Vor allem ist nicht zu übersehen, dafs Analyse No. 3 von E. PETERSEN ebenso wie unsere früher ausgeführte, oben citierte Analyse gegen die Behauptung THOMSENS spricht, die Chlorierung bleibe bei $AuCl_2$ stehen. Diese nicht zutreffende Beobachtung veranlafste also THOMSEN, die Existenz einer Au_2Cl_4 als erwiesen zu betrachten. Etwas mehr für die Existenz einer solchen Doppelhalogenverbindung sprechen vielleicht die Versuche von PETERSEN, bei welchen er chloriertes Gold mit kaltem, wasserfreiem Alkohol behandelte; $AuCl_3$ ist in diesem Mittel löslich, und AuCl nicht. Liegt im chlorierten Gold: $AuCl_3$.AuCl vor, so soll AuCl zurückbleiben. Trotzdem aber PETERSEN das Reaktionsprodukt 10—15 Mal mit Alkohol behandelte, blieben nach dem *l. c.* pag. 331 aufgeführten ersten Versuche nicht unbeträchtliche Mengen von $AuCl_3$ im chlorierten Gold zurück:

	Gefundener Chlorgehalt in dem mit Alkohol extrahierten Material nach PETERSENS Versuch I.	Berechnete Procente für AuCl	Berechnete Procente für $AuCl_3$
Cl	15.96	15.24	35.1.

Aus der Differenz zwischen dem gefundenen und für AuCl berechneten Chlorgehalt im Vergleich mit der Differenz der Cl-Gehalte von AuCl und $AuCl_3$ ergiebt sich, dafs das 10—15 Mal mit Alkohol extrahierte Produkt noch 3.6% $AuCl_3$ enthielt. Die letzten nicht unbeträchtlichen Mengen Aurichlorid lösen sich nach PETERSEN durch Behandeln mit kaltem Alkohol nur langsam aus der angeblichen Verbindung $AuCl_3$.AuCl heraus; andererseits macht E. PETERSEN darauf aufmerksam, dafs das AuCl selbst langsam $AuCl_3$ an Alkohol abgäbe; es verhält sich demnach ähnlich, wie das $AuCl_3$ im angenommenen $AuCl_3$.AuCl. Somit erscheint auch durch diese PETERSENschen Versuche durchaus kein scharfer Beweis für die Existenz eines $AuCl_3$.AuCl geliefert zu sein.

Einwirkung von Brom auf Gold.

J. Thomsen beschreibt die Einwirkung von Brom auf Go[ld]
folgendermaſsen:

„Wird pulverförmiges, durch schweflige Säure reduciertes und [b]
170° getrocknetes Gold mit Brom übergossen, dann tritt unter star[ker]
Wärmeentwickelung eine kräftige Reaktion ein. Läſst man d[en]
Überschuſs von Brom durch Neigung des Gefäſses verdampfen,
bleibt eine fast schwarze, spröde Masse zurück, die sich leicht [zu]
einem feinen Pulver zerreiben läſst. Wenn man das fein zerriebe[ne]
Pulver wiederholt mit Brom behandelt, wird nur wenig mehr Bro[m]
aufgenommen, und wenn die Gewichtszunahme beendet ist, zeigt da[s]
Produkt die Zusammensetzung $AuBr_2$."

Eine Wiederholung dieses leicht ausführbaren Versuches zeig[te]
uns früher schon, daſs man nach diesem Thomsenschen Verfahre[n]
nicht $AuBr_2$, oder Au_2Br_4, sondern $AuBr_3$ erhält. 35 g Go[ld]
lieferten durch Behandeln mit Brom bis zur Gewichtskonstanz 76.5
bromiertes Gold, während die Bildung von $AuBr_2$ nur ein Endprodu[kt]
von 63.4 g Gewicht geliefert hätte. Wie ersichtlich, liegen hi[er]
so erhebliche Differenzen vor, daſs man den Grad der Bromieru[ng]
sicherlich durch Wägungen auf einer auch nur für 0.1 g empfin[d]-
lichen Tarierwage feststellen kann.

E. Petersen erhielt nun kürzlich bei Bromierung von G[old]
Resultate, welche wiederum auf die Formel $AuBr_2$ und mit J. Tho[m]-
sens Versuchsergebnissen übereinstimmen; es ist dieses die einz[ige]
Differenz in Bezug auf Beobachtung von Thatsachen, wel[che]
zwischen E. Petersens und unseren Versuchen besteht.

Um möglichst allen Einwänden Rechnung zu tragen, verw[en]-
deten wir bei den folgenden Versuchen einerseits das für At[om]-
gewichtsbestimmungen von Gold früher benutzte Metall,[2] ande[rer]-
seits ein Brommaterial, das für diese Versuche aus 500 g tech[nisch]
reinem Brom durch Schütteln mit Braunstein, Bromkalium
bromsaurem Kalium, ferner durch wiederholte Destillationen
diesen Mitteln und schlieſslich durch Destillation des Broms a[us]
nach den von Stas gegebenen Vorschriften sorgfältigst gereinig[t]
50 g dieses Broms hinterlieſsen nach Verdunsten in einer gew[ogenen]
Schale keinen wägbaren Rückstand, und gleiche Mengen Brom [erwiesen]
sich bei genauer Prüfung als vollständig frei von Chlor und v[on]

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **13**, 341 u. 342.

[2] *Lieb. Ann.* **237**, 274; **238**, 30—77. 242—275

Das Gold wurde nach dem Auflösen in Königswasser durch len mit schwefliger Säure aus verdünnter Lösung, vollständiges swaschen und Trocknen bei 170° in den von THOMSEN vorschriebenen, fein verteilten Zustand versetzt und genau nach der m mitgeteilten Vorschrift von THOMSEN mit dem gereinigten om behandelt. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Porzellanale mit kleinem Achatpistill tariert und das Gold eingewogen.

Nachdem anfangs wenig Brom hinzugefügt war, um die Reaktion ht zu heftig werden zu lassen, befeuchtete man schliefslich das old vollständig mit Brom und liefs dann nach THOMSEN unter eigung des Gefäfses das überschüssige Brom allmählich bei gewöhnher Temperatur verdampfen; als die anfangs feuchte Masse zäher d härter zu werden begann, wurde öfters umgerührt. Schliefslich urde das zu festen, blauschwarzen Massen verhärtete Bromid mit em Pistill zu feinem Pulver zerdrückt und, sowie keine sichtbare Verampfung von Brom mehr stattfand, in einen Vacuumexsiccator über atronkalk und Phosphorpentoxyd gebracht. Nach wiederholtem vacuieren zeigte sich das Gewicht von Schale + Pistill + bromiertem old sehr bald konstant. Es wurden neue Mengen von Brom bis r einheitlichen Anfeuchtung der Masse hinzugefügt und die Vermstung des überschüssig zugesetzten Halogens in gleicher Weise rgenommen. Als die Bromaufnahme nach wiederholter Behandng mit Halogen beendet erschien, liefs man das Produkt noch 3 Stunden bei 15—18° im Vacuum über frischem Natronkalk und der P_2O_5 stehen, um es sicher im trockenem Zustande, frei von berschüssigem Brom zu erhalten: Das Gewicht blieb auch jetzt ach den auf 0.02 g ausgeführten Wägungen konstant.

5.5 g angewandtes Gold lieferten:

nach der ersten Behandlung mit Brom	**10.9**	g bromiertes Gold
„ „ zweiten „ „ „	11.85	„ „ „
„ „ dritten „ „ „	11.95	„ „ „
„ „ vierten „ „ „	12.02	„ „ „
„ „ fünften „ „ „	12.07	„ „ „
„ „ sechsten „ „ „	**12.08**	„ „ „
„ „ siebenten „ „ „	12.08	„ „ „
Bildet sich $AuBr_2$,[1] so wären entstanden:	**9.96**	„ „ „
„ „ $AuBr_3$, „ „ „	**12.19**	„ „ „

Dieser Versuch zeigt, dafs unsere frühere Beobachtung vollommen richtig war, und dafs sich bei der Bromierung von Gold

[1] Au = 196.7; Br = 79.8.

$AuBr_3$ und nicht $AuBr_2$ bildet. Ohne Zweifel war bei dem häufigen Umrühren und Zerkleinern der eingetrockneten, spröden Masse mit dem Pistill eine Spur vom bromierten Gold verloren gegangen; auch waren durch das Zerreiben und Pressen mit dem Achatpistill vielleicht geringe Goldmengen durch Kompression für Brom unangreifbar geworden; hieraus erklärt sich die kleine Differenz:

Gefundenes Gewicht des bromierten Goldes	Für $AuBr_3$ berechnetes Gewicht
12.08 g.	12.19 g.

Jedoch spricht obiger Versuch durchaus nicht für die Bildung von $AuBr_2$ als Endprodukt, denn schon nach einmaliger Behandlung mit Brom (gefunden 10.9 g) war das für $AuBr_2$ vorgeschriebene Gewicht von 9.96 g weit überschritten.

Das mit Brom behandelte Gold löste sich, wie THOMSEN es für das reine $AuBr_3$ beschrieb,[1] in Wasser langsam zu einer fast schwarzen Flüssigkeit auf und hinterliefs nach zwei Bestimmungen folgende geringe Mengen Gold:

	Gefundene Procente		
	I	II	Mittel
Au	0.41	0.50	0.45.

99.55% des bromierten Goldes waren also in Wasser löslich; dieselben wurden zur Kontrolle noch analysiert:

	Gefundene Procente			Für $AuBr_3$	Für Au_2Br_4
	I.	II.	III.	berechnete	Procente
Au	45.14	45.10	45.06	45.1	55.2
Br	54.66	—	—	54.9	44.8.

Auch diese Ergebnisse bestätigen unsere frühere Mitteilung, daſs das Endprodukt der Einwirkung von Brom auf Gold Goldtribromid, $AuBr_3$, ist, und nicht, wie J. THOMSEN und E. PETERSEN mitteilten, $AuBr_2$, oder Au_2Br_4. Es ist schwer zu beurteilen, wodurch diese Autoren zu jener irrtümlichen Beobachtung gekommen sind; man kann hierüber höchstens Vermutungen aussprechen. Wir möchten in diesem Sinne auf einen Punkt hinweisen, der uns auffällig erschien. In Bezug auf die Darstellung von Goldtribromid empfiehlt THOMSEN nämlich, die durch Krystallisation aus Äther erhaltenen krystallinen Krusten bei einer Temperatur nicht über 70° zu trocknen. Demnach scheint das $AuBr_3$ unterhalb Wasserbadtemperatur zersetzbar zu sein, was folgender Versuch bestätigt:

[1] *Journ. pr. Chem.* [2], **13**, 343.

0.8710 g Auribromid ergaben beim Erhitzen nach
8 Stunden auf 60—70° : Gewicht des Bromids = 0.7490 g
8 „ „ 80—95° : „ „ „ = 0.4971 „.

Schon das auf 60—70° erhitzte Produkt sah nicht mehr einheitlich aus. E. PETERSEN bemerkt nun bei Aufführung seines zweiten Versuches über Goldbromierung,[1] dafs die Behandlung mit Brom auf dem Wasserbade vorgenommen wurde. Ohne Zweifel zersetzte sich das bei Anwendung überschüssigen Broms sich bildende $AuBr_3$ beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur; trotzdem kann hierbei die Masse scheinbar ein einheitliches Äufsere behalten, da man ja, wie es zur Darstellung jenes Körpers vorgeschrieben ist, das bromierte Gold oft umrührt. Vielleicht sind J. THOMSEN und E. PETERSEN durch derartige Versuchsbedingungen zu der irrtümlichen Beobachtung gekommen, dafs die Grenze der Einwirkung von Brom auf Gold einem $AuBr_2$, oder Au_2Br_4, entspräche.

Nachdem bei der Einwirkung von Halogen auf Metall 1 Atom Gold beträchtlich mehr als 2 Atome Chlor und 1 Atom Gold 3 Atome Brom aufnehmen kann, fallen jene Gründe fort, welche J. THOMSEN zur Annahme der Verbindungen Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 führten.

Um die angenommene Existenz dieser Körper zu bestätigen, teilten J. THOMSEN und E. PETERSEN thermochemische Versuche mit, deren Resultate für das Vorhandensein von Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 sprechen, Versuche, deren Stichhaltigkeit sich unserer Beurteilung entzieht. Auf analytisch-chemischem Wege ist jedoch, wie wir gesehen haben, ein wirklich sicherer Nachweis für die Existenz dieser Doppelhalogenide zur Zeit noch nicht erbracht. Die Möglichkeit der Bildung derartiger Verbindungen würde allerdings auch in theoretischer Hinsicht von grofsem Interesse sein.

Chemisches Laboratorium d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.

[1] L. c. [2], **46**, 334.

Über Doppelhalogenverbindungen des Tellurs mit Kalium, Rubidium und Cäsium.

Von

H. L. Wheeler.[1]

Mit 2 Figuren im Text.

Die Existenz von Doppelhalogenverbindungen des Tellur[s mit] Kalium, Natrium und Ammonium wird zuerst von Berze[lius[2]] erwähnt: Er beschrieb die Methoden ihrer Herstellung, ohne [Ana]lysen der erhaltenen Verbindungen zu geben. Später erfor[schte] Rammelsberg[3] die Doppelchloride des Tellurs mit Kalium [und] Ammonium und ermittelte ihre Zusammensetzung zu 8KCl.3T[eCl$_4$] und $8NH_4Cl.3TeCl_4$. Es wird weiter unten gezeigt werden, [daſs] diese Formeln auf Grund der Untersuchung unreinen Anal[yse]materials erhalten worden sein müssen. von Hauer untersu[chte[4]] das Doppelbromid des Tellurs mit Kalium, dem er die Fo[rmel] 2KBr, $TeBr_4$, $3H_2O$ gab: Ich habe das Salz von neuem stu[diert und] fand, daſs es zwei und nicht drei Moleküle Wasser enthält, [und] vermute, daſs von Hauer dasselbe entweder ohne es vorhe[r ge]nügend zu trocknen oder ohne Entfernung des in den Kryst[allen] stets eingeschlossenen Wassers untersucht hat. Er entwässert[e das] Salz und benutzte es zu seiner Atomgewichtsbestimmung des Te[llurs].

Neuerdings bestimmte Wills[5] dasselbe gleichfalls unter [Be]nutzung desselben Salzes: Er konstatiert lediglich, ohne Ana[lysen] des wasserhaltigen Körpers zu geben, daſs derselbe Wasser ent[hält] und giebt Mittel und Wege, ihn zu entwässern, an. In se[inem] *Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie* (S. 289) nimmt Rammelsberg die Formel der entwässerten Verbindung [aus der] Arbeit Wills', vereinigt aber damit die Messungen Bakers, w[elche] sich nicht auf sie, sondern auf die angeblich drei Moleküle W[asser] enthaltende Verbindung beziehen. Die vorliegende Untersu[chung] hat ergeben, daſs das wasserfreie Salz isometrisch, das wasserh[altige] orthorhombisch ist.

---

[1] Nach dem Manuskripte ins Deutsche übersetzt von Carl Friedheim.

[2] *Pogg. Ann.* **32**, 577. — [3] Berlin, Monats-Ber. (1879), 379.

[4] *Journ. pr. Chem.* **72**, 103. — [5] *Journ. chem. soc.* **35**, 711.

RAMSAY teilt mit,[1] dafs durch Mischen wässeriger Lösungen der betreffenden Halogensalze die folgenden Körper, welche rötliche Krystalle bilden, entstehen: $TeCl_4$ 2KCl— $TeBr_4$ 2KBr— TeJ_4 2KJ und dafs überhaupt nur wenig Versuche, derartige Doppelverbindungen herzustellen, gemacht seien. Obgleich nun gelegentlich der vorliegenden Arbeit umfassende Recherchen in der einschlägigen Litteratur angestellt wurden, konnten weder vom Doppelchlorid noch -jodid Analysen ermittelt werden; BERZELIUS' Angaben über deren Entstehung und RAMMELSBERGS Versuche zur Ermittelung ihrer Zusammensetzung ist alles, was über sie erwähnt wird, und es erscheint daher der Schlufs berechtigt, dafs die von RAMSAY gegebenen Formeln aus der Analogie mit dem Doppelbromid abgeleitet wurden, besonders weil seine Angaben über Farbe, und allein schon in Bezug auf Herstellungsmethode und Zusammensetzung in jeder Hinsicht auf das Doppelbromid passen.

Da, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, die Bearbeitung dieser Körperklasse eine wenig erschöpfende ist, wurde die vorliegende Untersuchung von dem Gesichtspunkt aus unternommen, eine gründliche Bearbeitung der Halogenverbindungen des Tellurs mit Kalium, Rubidium und Cäsium zu geben. Hierbei wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

$2KCl.TeCl_4$	$2RbCl.TeCl_4$	$2CsCl.TeCl_4$
$2KBr.TeBr_4$	$2RbBr.TeBr_4$	$2CsBr.TeBr_4$
$2KBr.TeBr_4.2H_2O$		
$2KJ.TeJ_4.2H_2O$	$2RbJ.TeJ_4$	$2CsJ.TeJ_4$.

Es sei hervorgehoben, dafs diese sämtlichen Verbindungen dem gewöhnlichen Typus der Doppelhalogenverbindungen vierwertiger Metalle entsprechen, da sie 2 Atome Alkalimetall auf 1 Atom Tellur enthalten, und dafs keine Anzeichen für die Bildung von Salzen, die einem hiervon abweichenden Typus angehören, beobachtet wurden.

Die wasserfreien Doppelhalogenverbindungen des Tellurs krystallisieren sämtlich im isometrischen System mit oktaedrischem Habitus, und es erscheint interessant, dafs dem Anschein nach diese Form für die wasserfreien Doppelhalogensalze dieses Typus charakteristisch ist. Die Cäsium- und Rubidiumsalze sind bisher nicht beschrieben worden, ebenso das krystallisierte wasserfreie Doppelbromid des Kaliums. Für das wasserhaltige Doppelbromid und für das Doppeljodid desselben wurden neue Formeln ermittelt.

---

[1] *System of anorganic Chemistry* (1891), 168.

Ein beträchtlicher Unterschied ergab sich für die Affinität der Doppelverbindungen des Kaliums und Tellurs zum Krystallwasser: Während das Doppelchlorid wasserfrei ist und keine wasserhaltige Modifikation desselben beobachtet werden konnte, wurde das Doppelbromid sowohl wasserfrei als auch wasserhaltig dargestellt, während das Doppeljodid nur mit Krystallwasser auftritt. Das letztere ist fester gebunden als dasjenige des Bromids, was aus der Thatsache dafs es aus heifsen Lösungen entsteht und nicht so leicht verwittert hervorgeht.

Es seien zunächst hier die bei der vorliegenden Arbeit benutzten Methoden zur Herstellung reinen Materials behufs Erlangung befriedenstellender Resultate angegeben: Das Tellur wurde durch Reinigung des käuflichen Materials mittelst Fällung durch schweflige Säure nach der Methode von DIVERS und SHIMOSÈ[1] erhalten, die Halogenverbindungen hierauf auf gewöhnlichem Wege.

Cäsiumchlorid wurde in reinem Zustande nach GODDEFFROY[2] hergestellt. Die Bromide und Jodide wurden in üblicher Weise aus den Karbonaten gewonnen, die letzteren durch Überführung des Chlorids in Nitrat, dann in Oxalat und Glühen derselben bereitet, wie dies von J. L. SMITH für die Verwandlung des Kaliumchlorids in -Karbonat angegeben ist.[3]

Das Rubidium wurde nach der ALLENschen Weinsteinsäuremethode[4] gereinigt. Die verwendeten reinen Kaliverbindungen waren von KAHLBAUM bezogen. —

Die Herstellungsmethoden der doppelsalzigen Verbindungen werden bei den einzelnen Salzen beschrieben werden. —

Analytische Methode.

Die wasserfreien Salze wurden aus der Mutterlauge entfernt, zwischen Fliefspapier abgeprefst und an der Luft getrocknet, die wasserhaltigen schnell bis zur vollständigen Entfernung des in den Lamellen eingeschlossenen Wassers zwischen glattem Papier geprefst und sofort in die Wägeröhren gebracht. Zur Analyse wurde mehr als ein halbes Gramm verwendet: Zur Bestimmung der Halogene wurde die in Wasser gelöste Probe mit wenig Schwefelsäure, dann mit Silbersulfat versetzt und die Silberhalogenverbindung nach dem Auswaschen und Erhitzen in üblicher Weise gewogen. Nach Ent-

---

[1] *Journ. chem. soc.* **47**, 439.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **7**, 375. — [3] *Amer. J. Science* [2] **16**, 373.
[4] *Amer. J. Science* [2] **34**, 367.

fernung des überschüssigen Silbers durch Chlorwasserstoffsäure wird das Tellur durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, welche am besten in der Wärme vorgenommene Methode in wenigen Minuten eine vollständige und sehr gut filtrierbare Fällung desselben ergiebt. Das Tellursulfid wird über Asbest im GOOCHschen Tiegel filtriert, mit Wasser, welches wenig Schwefelwasserstoff enthält, gewaschen und darauf mit einer Lösung von Brom in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche das feuchte Sulfid leicht löst, behandelt. Nach Zufügung eines Überschusses von Salpetersäure wird auf dem Wasserbade eingedampft, die zurückbleibende tellurige Säure in einen Platintiegel gebracht und nach dem Erhitzen als TeO_2 gewogen. — Die Alkalimetalle wurden durch Verdampfen des vom Tellursulfid erhaltenen Filtrates unter Zusatz überschüssiger Schwefelsäure zur Trocknis und Verwandlung des Rückstandes in normales Sulfat durch Erhitzen im Ammoniakstrom, wie dies von KRÜSS für Kaliumsulfat beschrieben worden, bestimmt.

Bei wasserhaltigen Salzen wurde das Wasser durch Erhitzen im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz ermittelt und der verbleibende Rückstand, dessen Zuhammensetzung derjenigen der wasserfreien Verbindungen entsprechend gefunden wurde, untersucht.

Die bei der Berechnung der Resultate benutzten Atomgewichte waren folgende:

Te = 125; K = 39,1; Rb = 85,5; Cs = 133; Cl = 35,5; Br = 80; J = 127.

Löslichkeit.

Sämmtliche Salze werden durch Wasser zersetzt, doch zeigen die Doppelbromide einen interessanten Unterschied in ihrem Verhalten gegen dasselbe: Kaliumtellurbromid löst sich in wenig Wasser, giebt jedoch, wie dies von WILLS[1] beobachtet worden, bei Zusatz von mehr Wasser eine Ausscheidung von telluriger Säure. Rubidiumtellurbromid löst sich zwar ebenfalls in wenig heifsem Wasser, läfst aber — und hierin liegt der Unterschied — beim Abkühlen eine beträchtliche Menge des Tellurs als tellurige Säure fallen, während das Cäsiumsalz weder von vielem noch wenig heifsem oder kaltem Wasser gelöst, sondern dadurch sofort zersetzt wird, wobei nur sehr geringe Mengen telluriger Säure in Lösung gehen. Die Mehrzahl dieser Doppelsalze können bequem aus den verdünnten Lösungen der entsprechenden Säuren umkrystallisiert werden, nur Kaliumtellurchlorid, welches hierbei zersetzt wird, und Cäsiumtellurjodid,

[1] l. c.

zu schwerlöslich in Jodwasserstoffsäure ist, bilden hiervon
en. Die zuerst von GODEFFROY[1] hervorgehobene, in unserem
rium oft beobachtete Thatsache, daſs die Löslichkeit bei
pelhalogenverbindungen des Kaliums, Rubidiums und Cäsium
sterem zu letzterem hin wächst, findet wiederum an diesen
n eine schöne Bestätigung. Zur Bestimmung der Löslichkeit
orliegenden Verbindungen in Säuren werden durch Digerieren
Überschusses von feinem Pulver derselben mit der Säure in
hlossener Flasche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte
ungen hergestellt, gewogene Anteile derselben zur Trocknis ver-
npft und der bei 100° erhitzte Rückstand gewogen. Die sämt-
nen Ermittelungen sind bei 22° durchgeführt und stellen die
lgenden Resultate den Durchschnitt von zwei oder mehr nahe
bereinstimmenden Werten dar:

	100 T. HCl Sp. G. 1.2 lösen	100 T. HCl Sp. G. 1.05 lösen
$2RbCl.TeCl_4$	0.34 T.	13.09 T.
$2CsCl.TeCl_4$	0.05 „	0.78 „
	100 T. HBr Sp. G. 1.49 lösen	**100 T. HBr Sp. G. 1.08 lösen**
$2KBr.TeBr_4$	6.57 T.	62.90 T.
$2RbBr.TeBr_4$	0.25 „	3.88 „
$2CsBr.TeBr_4$	0.02 „	0.13 „

Die beschriebenen Doppelchloride des Tellurs sind löslicher
als die Bromide, diese wieder mehr als die Jodide, und die Lös-
lichkeit der Körper in starkem Alkohol zeigt dieselbe Regelmäſsigkeit,
wie diese bei den Säuren zum Vorschein kommt: die Cäsiumsalze
sind in jenem praktisch unlöslich, die Rubidiumsalze lösen sich in
geringem, aber deutlich wahrnehmbarem Maſse, während diejenigen
des Kaliums beträchtlich gelöst, oder unter Abscheidung der ent-
sprechenden Kaliumhalogenverbindung zersetzt werden, wenn nicht,
was von der Natur des betreffenden Körpers abhängt, beides gleich-
zeitig stattfindet.

Die Chloride.

Die Krystalle der drei Chloride haben eine lichtgelbe Farbe, die
derjenigen des bekannten phosphormolybdänsauren Ammons gleicht,
doch wird der Ton vom Cäsium- zum Kaliumsalz hin etwas heller.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 9.

Cäsiumtellurichlorid, $2CsCl.TeCl_4$: Zur Herstellung desselben und derjenigen der Rubidium- und Kaliumverbindung wird das Tellurtetrachlorid vorteilhaft durch Verwandeln von Tellur in tellurige Säure mittelst Königswasser, Eindampfen zur Trocknis behufs Austreibung der Salpetersäure und Lösen des Rückstandes in heifser Salzsäure gewonnen. Beim Zusatz von wässerigem Cäsiumchlorid zu demselben entsteht selbst in sehr verdünnten Lösungen eine Fällung. Hierbei mufs, um eine Abscheidung von telluriger Säure zu vermeiden, ein Überschufs von Chlorwasserstoffsäure zugegen sein. Kocht man, oder fügt, falls dies nötig ist, mehr Wasser hinzu, so löst sich der Niederschlag, und man erhält beim Abkühlen kleine, stark glänzende Oktaeder. Die allgemeine Thatsache, dafs weder der Überschufs des einen, noch des anderen Komponenten die Zusammensetzung dieser Doppelverbindungen beeinflufst, tritt auch in diesem Falle zu Tage, da der Körper aus konzentrierten Lösungen von Cäsium-, oder Tellurchlorid, ohne Veränderungen zu erleiden, umkrystallisierbar ist.

	Analysenresultate			Berechnet
Cs	43.44	43.99	44.63	44.04
Te	20.65	—	21.41	20.69
Cl	35.93	35.14	—	35.27.

Die Verbindung ist vollkommen luftbeständig, schmilzt nicht unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure und kann aus Lösungen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure durch starke Säure wieder ausgefällt werden. Wird das fein gepulverte Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser behandelt, so bildet sich ein weifser, voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, lufttrocken, die folgende Zusammensetzung zeigte:

	Analysenresultate	Berechnet für H_2TeO_3
Te	71.43	71.43
H_2O	7.52	10.29
O	17.76	18.28
Cl	2.49	—
Cs	0.80	— .

Der beim Erhitzen der Substanz nicht als Wasser entweichende Sauerstoff wurde hierbei aus der Differenz berechnet: Die Resultate berechtigen zu dem Schlufs, dafs der durch Einwirkung des Wassers auf dieses Salz gebildete Niederschlag im wesentlichen aus mit geringen Mengen von Telluroxychlorid verunreinigter telluriger Säure besteht. Heifses Wasser löst etwas von letzterer auf und läfst beim Abkühlen das Anhydrid in den charakteristischen Octaedern fallen.

Rubidiumtellurichlorid, $2RbCl.TeCl_4$: Die Herstell dieses Salzes entspricht vollständig derjenigen der Cäsiumverbindu da jedoch dasselbe bei weitem löslicher als diese ist, entsteht verdünnten Lösungen keine Fällung. Nach Verdampfen und K zentration der in salzsaurer Lösung dargestellten Mischung Komponenten schieden sich beim Erkalten oktaedrische Krysta welche etwas gröfser als die der Cäsiumverbindung waren, aus:

	Analysenresultate		Berechnet für $2RbCl.TeCl_4$
Rb	33.50	33.83	33.59
Te.............	24.34	—	24.56
Cl	—	—	41.85.

Das Salz ist luftbeständig, wird aus verdünnt chlorwasserst saurer Lösung durch stärkere Säure unverändert gefällt und du Wasser wie das Cäsiumsalz zersetzt.

Kaliumtellurichlorid, $2KCl.TeCl_4$: Zur Herstellung Salzes ist ein Überschufs von Tellurchlorid erforderlich. Die Herstellung des Analysenmaterials benutzte Lösung enthielt dopp soviel desselben, als die Formel erfordert; freiwillige Verdunst der Komponenten in schwach salzsaurer Lösung ergab das Salz Form hellgelber Oktaeder, die unter dem Mikroskop frei Kaliumchlorid gefunden wurden.

	Analysenresultate	Verhältnis	Berechnet für $2KCl.TeCl_4$
K	17.37	0.44	18.79
Te............	30.29	0.24	30.03
Cl	49.47	1.39	51.18.
	97.13		

Dem Salz kommt also die Formel $2KCl.TeCl_4$ zu.

Es zerfliefst etwas an feuchter Luft. Das Analysenmate enthielt eine geringe Menge Wasser, wie aus dem Deficit obigen Analyse hervorgeht, doch ist es unwahrscheinlich, dafs d Krystallwasser ist, da es, wie Krystallform und optische Eigenschaf zeigen, mit den wasserfreien Salzen isomorph ist; es ist das beständigste und löslichste aller in dieser Abhandlung beschrieben Ferner ist es leicht löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure u kann, da konzentrierte Säure Kaliumchlorid abscheidet, nicht die übrigen Chloride aus seinen Lösungen durch diese ausgef werden. Alkohol bewirkt ebenfalls die Ausscheidung des Kali chlorids, und Wasser bewirkt dem Anschein nach dieselbe Z setzung wie mit den Cäsium- und Rubidiumchloriden. —

Aus der Eigenschaft des Kaliumchlorides, sich mit dem Salze auszuscheiden, erklären sich die RAMMELSBERGschen Analysenresultate, welche einem Gemenge von 2 Molekülen KCl und 3 Molekülen 2KCl. $TeCl_4$ entsprechen. Versuche, die Verbindung aus den berechneten Mengen der Komponenten zu erhalten, führten stets zur Abscheidung von Kaliumchlorid oder Gemengen desselben mit dem gelben 2KCl. $TeCl_4$, und solche, die nach den Angaben von RAMSAY durch Mischen der wässerigen Lösungen der Komponenten angestellt wurden, ergaben Zersetzung des Tellurchlorids unter Bildung eines weifsen Niederschlages, welcher sich erst bei Zusatz beträchtlicher Mengen von Chlorwasserstoffsäure löst. Auch mifslang es stets, durch Konzentration der gemischten Komponenten in der Hitze die Verbindung zu erhalten.

Die Doppelbromide.

Die Krystalle der wasserfreien Bromide haben eine glänzendrote, an die des Krokoits erinnernde Farbe. Das Pulver derselben ist ungefähr ebenso gefärbt, wie eine Mischung von gleichen Teilen Kaliumbichromat und Mennige, dasjenige des wasserhaltigen Bromids, wie Quecksilberoxyd, doch nimmt dieses durch Wasserverlust bald die Färbung des wasserfreien Salzes an.

Cäsiumtelluribromid, 2CsBr.$TeBr_4$. Die Verbindung kann leicht durch Mischen von fein verteiltem Tellur mit Cäsiumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure unter Zusatz eines Überschusses von Brom erhalten werden. Freie Säure ist zur Vermeidung des Ausfallens von telluriger Säure erforderlich. Die nach Verschwinden des Tellurs in der Wärme konzentrierte Lösung giebt beim Abkühlen glänzendrote Krystalle des reinen Salzes, welche etwas gröfser als diejenigen des reinen Doppelchlorids sind.

	Analysenresulte			Berechnet
Cs	30.90	30.87	30.91	30.54
Te	14.29	13.60	14.03	14.35
Br	55.01		55.32	55.11.

Das luftbeständige Salz kann aus Lösungen in verdünnter Bromwasserstoffsäure durch stärkere Säure gefällt werden und schmilzt nicht unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure. Versuche, eine wasserhaltige Verbindung nach der für die Herstellung von $TeBr_4$.2KBr.$2H_2O$ befolgten Methode zu gewinnen, waren ohne Erfolg.

Rubidiumtelluribromid, 2RbBr.$TeBr_4$. Die für die Herstellung der Cäsiumverbindung angegebenen Bedingungen treffen

auch für dieses Salz zu. Bei konzentrierten Lösungen fällt es a[illegible] glänzend roter Niederschlag aus; bei Anwendung verdünnter wird [illegible] durch freiwillige Verdunstung oder Eindampfen in der Hitze [illegible] Form prächtig roter Oktaeder erhalten.

	Analysenresultate	Berechnet
Rb	22.02	22.04
Te		16.11
Br	62.07	61.85.

Das Salz ist luftbeständig, scheidet sich wie das entsprechende Cäsiumsalz aus seinen Lösungen auf Zusatz konzentrierter Bromwasserstoffsäure aus und giebt nach dem Lösen in wenig Wasser beim Abkühlen farblose Oktaeder von telluriger Säure, welche durch geringe Mengen Brom verunreinigt sind. Beim Erhitzen decrepitiert es etwas und schmilzt bei hoher Temperatur. Auch hier mifslang es, nach den bei der Herstellung des $2KBr.TeBr_4.2H_2O$ benutzten Methoden eine entsprechende wasserhaltige Verbindung zu erhalten.

Kaliumtelluribromide, $2KBr.TeBr_4$ und $2KBr.TeBr_4.2H_2O$. Zur Darstellung dieser Salze wird eine Mischung der Komponenten in der für das Cäsiumdoppelbromid beschriebenen Weise hergestellt. Wird dieselbe in der Hitze konzentriert, so bilden sich stets Krystalle des wasserfreien Salzes; bei freiwilligem Verdunsten des Filtrates wird jedoch das wasserhaltige Salz erhalten. Krystallisiert man eines dieser Salze aus Wasser oder verdünnter Bromwasserstoffsäure um, so entsteht, falls die Lösung in der Hitze gesättigt und dann abgekühlt wird, die wasserfreie Verbindung, läfst man jedoch bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so entsteht die wasserhaltige Verbindung. Die Krystalle beider ähneln sich sehr in Farbe und Ansehen: diejenigen der wasserfreien Verbindung bilden Oktaeder mit Würfelflächen, während die orthorhombischen Krystalle der wasserhaltigen wie verzerrte Gebilde jener aussehen.

Dies und das Entstehen der gröfseren Krystalle der wasserhaltigen Verbindung ist die Ursache, weswegen von Hauer und Wills letztere für ihre Untersuchung auswählten, während sie das viel leichter entstehende wasserfreie Salz übersahen.

Das wasserhaltige Salz kann von dem wasserfreien leicht durch sein Verhalten an trockener Luft unterschieden werden. Während dieses beständig ist, verwittert jenes sehr leicht, verliert seinen Glanz und bedeckt sich oberflächlich mit einem hellroten, undurchsichtigen Überzug der wasserfreien Verbindung. So durch mehrtägiges Liegen an der Luft veränderte Krystalle, die vollständig

mit einer derartigen Schicht überzogen waren, zeigten sich beim Zerbrechen im Innern gänzlich unangegriffen und enthielten aufser Krystallwasser noch mechanisch eingeschlossenes, denn sie gaben beim Zerdrücken zwischen Fliefspapier noch Mutterlauge ab.

Hieraus erklärt sich von Hauers Annahme von 3 Molekülen Wasser in der Verbindung.

Das Analysenmaterial vom wasserhaltigen Material wurde durch Aussuchen von 7—13 mm im Durchmesser haltender Krystalle gewonnen. Dieselben, schnell zwischen glattem Fliefspapier zerdrückt, wurden sofort in das Wasserrohr gebracht und analysiert. Genaue Prüfung der Bruchstücke vor und nach dem Wägen ergab keine Anzeichen von Verwitterung.

Die Analysen stammen von drei Versuchen:

	Analysenresultate			Berechnet für $2KBr.TeBr_4.2H_2O$	Berechnet für $2KBr.TeBr_4.3H_2O$
K	10.90	11.07	10.73	10.87	10.61
Te	17.59	17.29	17.46	17.38	16.96
Br	66.35	66.36	66.34	66.74	65.11
H_2O	5.33	5.53	5.73	5.01	7.32

Diese Resultate beweisen, dafs das Salz nicht wie bisher angenommen 3, sondern 2 Moleküle Wasser enthält. Die Bestimmung desselben erfolgte durch Erhitzen im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz. Die Temperatur wurde hierbei auf 150—160° gehalten und in zwei Fällen, um sicher zu sein, dafs alles Wasser entwichen war, der Rückstand analysiert.

	Analysenresultate		Berechnet für $2KBr.TeBr_4$
K	11.71	11.52	11.44
Te	18.29	18.58	18.30
Br	70.25	70.09	70.26

Die Analyse von durch Abkühlen heifs gesättigter Lösungen erhaltenen Krystallen ergab folgende Werte:

				Berechnet für $2KBr.TeBr_4$
K	11.67	11.70		11.44
Te	18.06			18.30
Br	70.24	70.20	69.40	70.26

Die Doppeljodide.

Diese Salze sind sämtlich schwarz, das Pulver der Cäsiumverbindung ist rein, das des Kalium- und Rubidiumsalzes grauschwarz.

Cäsiumtellurijodid. Zur Herstellung dieser, sowie der Kalium- und Rubidiumverbindung wurde durch Behandeln von telluriger Säure mit Jodwasserstoffsäure Tellurtetrajodid hergestellt, welches zwar in überschüssiger Jodwasserstoffsäure wenig löslich ist, jedoch immerhin in solchem Mafse, dafs beim Vermischen derartiger, selbst stark verdünnter Lösungen mit Cäsiumjodid ein amorphes schwarzes Pulver entsteht.

	Analysenresultate	Berechnet für $2CsJ.TeJ_4$
Cs	23.37	23.07
Te	10.52	10.84
J	65.17	66.09

Alle Versuche, diese Verbindung in krystallinischer Form zu erhalten, mifslangen. Sie ist in Cäsiumjodid und Jodwasserstoffsäure, ja selbst in der erwärmten Mutterlauge unlöslich, wird langsam durch kaltes, schnell durch heifses Wasser anscheinend unter Abscheidung von unreiner, durch einen jodhaltigen Rückstand dunkel gefärbter telluriger Säure zersetzt. An der Luft verliert sie langsam Jod und schmilzt in der offenen Kapillare noch nicht unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure.

Rubidiumtellurijodid. Bereitet, wie das vorige Salz, durch Mischen der Komponenten, entsteht es nur aus mäfsig konzentrierten Lösungen als schwarzer amorpher Niederschlag, welcher sich im Gegensatz zu der entsprechenden Cäsiumverbindung in unbedeutendem Mafse beim Erwärmen mit der Mutterlauge löst und dann beim Abkühlen in mikroskopischen schwarzen Oktaedern erhalten werden kann.

	Analysenresultate	Berechnet für $2RbJ.TeJ_4$
Rb	16.83	16.17
Te		11.81
J	72.07	72.02

Der Körper ist luftbeständig, wird durch Wasser ebenso wie das Cäsiumsalz zersetzt und löst sich in starkem Alkohol wenig mit einer Färbung, wie solche schwache Jodlösungen zeigen.

Kaliumtellurijodid, $2KJ.TeJ_4.2H_2O$. Diese Verbindung kann vorteilhaft durch Kochen von Tellurtetrajodid mit einer stark konzentrierten Lösung von Kaliumjodid in rauchender Jodwasserstoffsäure, Filtration der noch heifsen Flüssigkeit vom überschüssigen Tellurtetrajodid und Abkühlenlassen in langen schwarzen Prismen, die bei starkem Überschufs von Kaliumjodid die beträchtliche Länge von über 30 mm besitzen, erhalten werden. Auch die Mutterlauge

giebt beim Verdunsten im Exsiccator noch Salz aus; doch hat dasselbe einen anderen Habitus.

	Analysenresultate			Berechnet für $2KJ.TeJ_4.2H_2O$,
K	8.41	8.70	8.39	7.81
Te	12.25	12.95	12.30	12.48
J	75.97		76.68	76.11
H_2O	3.57			3.60

Für die Wasserbestimmung wurden die schnell zwischen Fliefspapier getrockneten Krystalle sofort analysiert. Es ergab sich, dafs dieselben bei 100—115° entwässert werden konnten, und dafs der hierbei entstehende wasserfreie Rückstand bei dieser Temperatur beständig war; dieses geht aus einer Jodbestimmung in demselben hervor, wobei 78.78%, entsprechend der Formel $2KJ.TeJ_4$, welche 78.94% erfordert, erhalten wurden.

Obgleich das Salz luftbeständiger als die Bromverbindung ist, verlieren die Krystalle an trockener Luft ihren Glanz und werden infolge oberflächlicher Verwitterung stumpf schwarz.

Krystallographisches.

Die wasserfreien Alkalitelluriumhalogendoppelsalze krystallisieren isometrisch, die Chloride in Oktaedern, mit geringer oder gar keiner Veränderung, die Bromide in Oktaedern mit Würfelflächen; beide sind mefsbar und im polarisierten Licht isotrop. Von den wasserfreien Jodiden konnte nur das Rubidiumsalz in Krystallen erhalten werden, die zum Messen zu klein waren, jedoch unter dem Mikroskop sich als Oktaeder mit Würfelflächen zeigten. Wegen ihrer Undurchsichtigkeit war eine Prüfung im polarisierten Licht ausgeschlossen.

Obgleich die beiden wasserhaltigen Verbindungen $2KBr.TeBr_4.2H_2O$ und $2KJ.TeJ_4.2H_2O$ vollständig analog in ihrer Zusammensetzung sind, ist ihre Krystallform verschieden: das Bromid ist orthorhombisch, wie die von Baker[1], ferner von Grailich und Lang (s. Rammelsbergs Handbuch[2]) gezeigt worden. Das in meiner Arbeit beschriebene wasserhaltige Kaliumtellurbromid ist, wie aus den Messungen hervorgeht, mit denjenigen dieser Autoren identisch. — Die Jodverbindung krystallisiert monoklin in zwei verschiedenen Habitus. Lange, in der Richtung der Klinoaxe entwickelte Krystalle entstehen aus heifser Lösung (Fig. 1), aus der Mutterlauge beim

[1] l. c. — [2] l. c.

Stehen kürzere Prismen, an denen Doma- und Klinopinakoid fehl (Fig. 2).

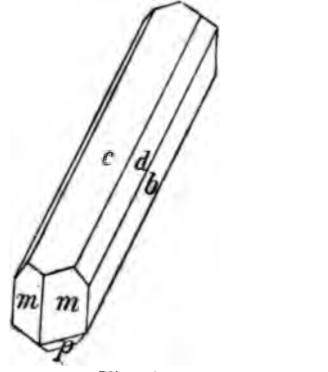


Fig. 1.

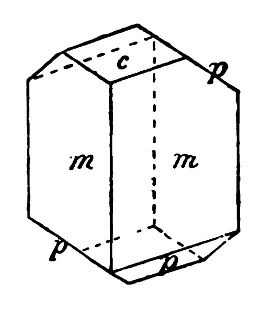


Fig. 2.

Beobachtete Formen:

m	110	c 001	d 031.
p	111	e 010	

Axenverhältnis:

$a' : b : c = 0.7047 : 1 : 0,5688$ B=100$\wedge$001=59° 7′ 16″

Die Krystalle reflektierten gut.

Die als fundamental gewonnenen Messungen sind mit ei Sternchen bezeichnet.

		Berechnet	Gemesse
m⌒m‴	110⌒1$\bar{1}$0	62° 20′	62° 26′
m⌒b	110⌒010	58° 50′	58° 50′ *
b⌒c	010⌒001	90°	90°
m⌒c	110⌒001	63° 57′	63° 57′ *
m⌒p	110⌒11$\bar{1}$	60° 42′	60° 42′ *
c⌒p	001⌒$\bar{1}$11	55° 21′	55° 22′
b⌒d	010⌒031	34° 20′	34° 25′
b⌒p	010⌒1$\bar{1}$1	61° 42′ 49″	61° 42′ 3
m⌒m′	110⌒$\bar{1}$10	117° 40′	117° 33′
c⌒m′	001⌒$\bar{1}$10	116° 3′	116° 11′.

Für optische Untersuchungen waren sie zu undurchsichtig. -

Am Schlusse seiner Arbeit spricht der Verfasser Herrn Pr H. L. Wells für seinen wertvollen Rat und sein bei der Arb bewiesenes Interesse, ebenso Herrn Prof. S. L. Penfield, un dessen Leitung die krystallograpische Bearbeitung der Salze an stellt wurde, seinen verbindlichsten Dank aus.

Sheffield Scientific School, Januar 1893.

Neubestimmung des Atomgewichts von Baryum.

Erste Abhandlung: Analyse von Baryumbromid.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.[1]

Einleitung.

Im Verlauf einer Neubestimmung des Atomgewichts von Kupfer[2] wurde der Versuch gemacht, das Verhältnis von Kupfer- zu Baryumsulfat zu bestimmen; doch bei Erörterung des Resultats erwies sich die gewöhnliche Methode der Fällung viel zu ungenau für den vorliegenden Zweck. Aufserdem war, selbst wenn nicht mögliche Fehler ernsthafter Art in der Methode vorgelegen hätten, das Atomgewicht des Baryums offenbar zu unsicher bestimmt, um als Grundlage irgend einer genauen Vergleichung zu dienen. Deshalb wurde jener Versuch damals aufgegeben, und die wahrscheinliche Richtigkeit des einzigen so erhaltenen Resultats einem zufälligen Ausgleich entgegengesetzt wirkender Fehler zugeschrieben.

Während der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts haben zahlreiche Chemiker das Atomgewicht des Baryums mit sehr weit voneinander abweichenden Resultaten ermittelt. Die ersten erwähnenswerten Versuche wurden von BERZELIUS und KLAPROTH[3] angestellt, doch besitzen diese jetzt allein historisches Interesse. Im Jahre 1818 wurde der Gegenstand abermals von BERZELIUS[4] aufgenommen, welcher fand, dafs er aus 100.00 Teilen wasserfreien Chlorbaryums 138.07 Teile Chlorsilber erhalten konnte; daraus berechnet sich als Atomgewicht die Zahl 136.8. Gleichzeitig fand er, dafs dieselbe Menge Chlorbaryum 112.175 Teile Baryumsulfat lieferten, woraus sich Ba = 135.6 ergiebt.

Im Jahre 1829 veröffentlichte EDWARD TURNER[5] eine Neubestimmung des letzteren Verhältnisses, wobei er die Äquivalentzahlen als 100.00 : 112.19 fand. Aufserdem wog er das Chlorsilber,

[1] In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT; erscheint gleichzeitig in *Proc. Amer. Academy of Art. a. Sc.* **16**, 258.

[2] *Diese Zeitschr.* **1**, 150, 187.

[3] Siehe WOLLASTON, *Phil. Trans.* (1814), 20.

[4] *Pogg. Ann.* **8**, 189. — [5] *Phil. Trans.* (1829), 296.

sich aus einer gegebenen Menge von Chlorbaryum erhalten liefs,
l kam zu dem Schlusse, dafs das Atomgewicht des Baryums nicht
it von 137.45 entfernt sei. Zwei Jahre später beschrieb T.
HOMSON[1] verschiedene Versuche, Baryum als Sulfat zur Wägung
u bringen, welche aber eine weitere Besprechung nicht verdienen.
m Jahre 1833 fand TURNER[2] als Mittel dreier Versuche, dafs
112.03 Teile Baryumnitrat nötig waren, um 100.00 Teile Baryumsulfat zu bilden; hieraus folgt Ba = 137.0. Zehn Jahre später veröffentlichte SALVETAT[3] einen sehr unvollständigen Bericht über das quantitative Studium der Umsetzung von Baryum-Karbonat in Sulfat mit dem Endresultat Ba = 136.

Bald nachher bestimmten sowohl PELOUZE[4] wie MARIGNAC[5] das Verhältnis von Chlorbaryum zu metallischem Silber, wobei der erstere als Atomgewicht des Baryums 137.3 fand, der letztere 137.1. Im Jahre 1850 reducierte LEVOL[6] Goldchlorid mit Schwefeldioxyd und bestimmte die Schwefelsäure, die entstand, mit Baryumchlorid. Rückberechnet auf Grundlage des neuerdings bestimmten Atomgewichts des Goldes 197.3[7] ergeben diese Resultate 138.3 als Atomgewicht des Baryums. Im folgenden Jahre fand H. STRUVE,[8] dafs 100 Teile Chlorbaryum 112.094 Teile Baryumsulfat lieferten, ein Wert, der zu einem Atomgewicht für Baryum gleich 137.0 führt. T. ANDREWS[9] erhielt im Jahre 1852 die Zahl 137.6, doch giebt er keine Einzelheiten an. Sechs Jahre später bestimmte MARIGNAC[10] von neuem das Verhältnis von Chlorbaryum zum Sulfat mit einem Resultat, welches sehr von denen seiner Vorgänger abwich. In seinen Händen lieferten 100 Teile des ersteren Salzes nur 112.011 Teile des letzteren, anstatt 112.09 oder mehr. In derselben Untersuchung bestimmte er das Krystallwasser im Chlorbaryum mit so unbefriedigenden Resultaten, dafs die aus den verschiedenen Verhältnissen berechneten Werte von 128.5 bis zu mehr als 138[11] wechselten, sowie ferner das Verhältnis von Chlorbaryum zu metallischem Silber. Diese letztere Bestimmung führte zu einem Wert

[1] *System of Chemistry.* 7. Ausgabe (1831), **1**, 426.
[2] *Phil. Trans.* (1833), 538. — [3] *Compt. Rend.* **17**, 318.
[4] *Compt. Rend.* **20**, 1047. — [5] *Lieb. Ann.* (1848), **68**, 215.
[6] *Ann. Chim. Phys.* [3], **30**, 359.
[7] KRÜSS 1887, THORPE und LAURIE 1887, sowie MALLET 1889.
[8] *Lieb. Ann.* (1851), **80**, 204.
[9] *Brit. Assoc. Report.* (1852), Teil 2, 33. — [10] *Lieb. Ann.* **106**, 165.
[11] ...nd SEUBERTS *Atomgewichte.* 176.

für Baryum, der nur um 4/100 höher war, als nach seiner früheren Arbeit vor zehn Jahren. Er giebt zu, dafs die bei der Analyse benutzten Substanzen nicht vollkommen rein waren, nimmt aber an, dafs die Verunreinigungen nicht bedeutend genug waren, um das Resultat ernstlich zu beeinflussen. Etwa zur selben Zeit war auch Dumas[1] mit der Bestimmung des Verhältnisses von Chlorbaryum zu Silber beschäftigt. Er schmolz das Salz in einem Chlorwasserstoffstrom, giebt aber keinen Beleg dafür, dafs nicht ein geringer Überschufs des Gases absorbiert wurde. War dies der Fall, so würde das gefundene Atomgewicht des Baryums natürlich zu niedrig gewesen sein. In der That erhielt er 137.0 als Wert dieser „offenbar wechselnden Konstanten". Im folgenden ist eine Tabelle der verschiedenen Bestimmungen, nach den benutzten Methoden geordnet, mitgeteilt.

Atomgewicht des Baryums.[2]
O = 16.000.

Analyse von Baryumkarbonat:	
Berzelius, 1811	Ba = 134—143
Wollaston und Klaproth, 1814	139.2
Salvetat, 1843	136.
Umsetzung von Chlorbaryum zu Sulfat:	
Berzelius, 1818	Ba = 135.6
Turner, 1829	Ba = 135.4
Thomson, 1831	Ba = 136±
Struve, 1851	Ba = 137.0
Marignac, 1858	Ba = 138.5.
Umsetzung von Nitrat zu Sulfat:	
Turner, 1833	Ba = 137.0.
Vergleichung von Baryumsulfat mit Gold:	
Levol, 1850	138.3.
Verhältnis von Baryumchlorid zu Chlorsilber:	
Thomson	Ba = 136±
Berzelius, 1818	Ba = 136.8
Turner, 1829	Ba = 137.3
Marignac, 1858	Ba = 137.1.
Verhältnis von Chlorbaryum zu Silber:	
Pelouze, 1845	137.28
Marignac, 1848	137.11
Marignac, 1858	137.15
Dumas, 1859	137.00.

[1] *Lieb. Ann.* **113**, 22.

[2] Verfasser ist den Herren Becker, Clarke, Meyer und Seubert, sowie Ostwald, deren Werke ihn beim Aufstellen obiger Liste wesentlich gefördert haben, zu grofsem Dank verpflichtet.

Verhältnisse einschliefslich des Krystallwassers:		
	Marignac, 1858 (Mittel)	130.7—138.5.
Unbekanntes Verhältnis:		
	Andrews, 1852	137.6
	Clarke, 1883, Auswahl[1]	Ba = 137.0
	L. Meyer und Seubert, 1883, Auswahl	Ba = 137.2
	Ostwald, 1885, Auswahl	Ba = 137.04
	Van der Plaats, 1886, Auswahl	Ba = 137.1.

Ein flüchtiger Blick auf die Tabelle erweist einen beklagenswerten Mangel an Übereinstimmung der Resultate selbst der einzelnen Methode in verschiedenen Händen. Die einzige Beziehung, welche fähig schien, annähernd richtige Resultate zu liefern, war das Verhältnis von Chlorbaryum zu metallischem Silber, und hier erreichten die Abweichungen im Atomgewicht des Baryums nahezu $^{8}/_{10}$ einer Einheit. Die Frage, ob die Fehler von mechanischen Mängeln der Analyse herrührten, oder aus einer Beimengung fremder Substanzen, wurde ein wichtiger Gegenstand der Betrachtung; aber es hat ersichtlich geringen Wert, solch wechselnde Resultate neu zu berechnen. Die Notwendigkeit einer sorgfältigen experimentellen Revision tritt sehr deutlich hervor. Eine solche Revision würde besonders in Anbetracht der Thatsache interessant sein, dafs Baryum ein Glied einer der bestmarkierten Reihen bekannter Elemente ist — einer Reihe, welche wichtigen Aufschlufs bezüglich einer möglichen mathematischen Beziehung der Atomgewichte zu geben im stande sein wird. Aufserdem sind die Atomgewichte von nicht weniger als achtzehn anderen Elementen[2] ein oder das andere Mal durch Beziehung zu Baryumsulfat bestimmt worden. Die meisten dieser Bestimmungen sind ohne die geringste Vorsichtsmafsregel bezüglich etwa eingeschlossenen Chlorbaryums im gefällten Sulfat oder in Hinblick auf die Löslichkeit des Sulfates selbst ausgeführt worden; aber selbst, wenn die Methode befriedigend gewesen wäre, konnten die Bestimmungen lediglich als ungefähre Annäherungen betrachtet werden, eben wegen unserer Unsicherheit in Bezug auf das Molekulargewicht des Baryumsulfates.

Das waren einige Betrachtungen, welche zur vorliegenden Untersuchung aufforderten. Es ist begreiflich, dafs die Revision in dem mehr oder weniger sicheren Glauben begonnen worden war, dafs

[1] In Clarkes Originalabhandlung ist die Zahl 137.007 offenbar ein Druckfehler, anstatt 137.07 (Seite 63, *Smithsonian Misc. Coll.* **27**.)

[2] Li, Be, Fl, Mg, Si, V, Cr, Ni, Cu, Se, Y, In, (Ba), La, Ce, Di, Au, Tl, Th; vgl. L. Meyer und Seuberts, Atomgewichte, 165.

s Atomgewicht des Baryums nicht weit von 137,1 entfernt liegen ne; aber der Verlauf der Arbeit hat diesen Glauben völlig er den Haufen geworfen und einen weit höheren Wert ergeben.

Wage und Gewichte.

Die Wage und die Gewichte waren identisch mit denen, die in r letzten Untersuchung über das Kupfer [1] benutzt wurden, weshalb ne weitere Beschreibung derselben unnötig ist. Die Gewichte urden sanft und sorgfältig abgerieben und von neuem unter eziehung aufeinander normiert, ein Verfahren, welches im wesentichen mit den zwei früheren Normierungen identische Werte ieferte. Das erste Zehngrammgewicht wurde ebenfalls von Zeit zu Zeit mit dem Platingewicht verglichen, welches sorgfältig in Washington [2] normiert worden war, um seine Gewichtskonstanz zu prüfen.

			Wirkliche Gramme:
Oktober 18,	1891	Zehngrammgewicht	= 10,00023
Mai 16,	1892	„ „	= 10,00023
November 1,	1892	„ „	= 10,00022
November 2,	1892	„ „	= 10,00020

Das zweite Zehngrammstück, das man weit weniger benutzte, blieb völlig gewichtskonstant.

Während der ganzen vorliegenden Untersuchung wurde die Methode der Wägung vermittelst Tara allgemein durchgeführt. Ein zu wägender Tiegel wurde auf die linksseitige Wagschale gestellt, mit gewöhnlich vergoldeten Gewichten gewogen und dann durch einen ähnlichen Tiegel, welcher wenige Milligramme weniger wog, ersetzt. Nachdem man den genauen Betrag dieser Extratara vermittels des Reiters festgestellt hatte, wurde das Gegengewicht durch den ursprünglichen Tiegel ersetzt und der Reiter entfernt, um zu ermitteln, ob der Nullpunkt sich verändert habe. Wenn nur eine geringe Änderung eingetreten war, wurde die Ablesung für das Gegengewicht mit dem Mittel der zwei Ablesungen für den ursprünglichen Tiegel verglichen. In den seltenen Fällen, in denen die Änderung den Wert von $^1/_{30}$ mg überstieg, wurden die Tiegel abwechselnd für einander substituiert, bis Konstanz erreicht war. Die zu wägende Substanz wurde natürlich in einen so tarierten Tiegel gebracht, und nach dem Ersatz wurde das Fehlende am

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 150, 187. — [2] *Diese Zeitschr.* 1, 153.

Gegengewicht mit Normalgewichten ergänzt. Der Unterschied zwischen den Taras auf der linksseitigen Wagschale zeigte das beobachtete Gewicht der angewandten Substanz in der Luft an. Es erwies sich als bequem, die Resultate in folgender Form zu tabellieren:

	Gewöhnliche Gewichte: Rechtsseitige Schale. g	Tara; Normal-Gewichte: Linksseitige Schale. g	Korrektion für Normal-Gewichte. mg	Korrigierte Normal-Gewichte. g	Korrektion für den leeren Raum. mg	Wirkliches Gewicht der angewandten Substanz. g
Gewicht des Tiegels + Substanz	22.0890	1.80986	— 0.05	1.80981		
Gewicht des Tiegels allein.....	20.2797	0.00081	0.00	0.00081		
Gewicht der Substanz; krystallisiertes Baryumbromid........	1.8093	1.80905		1.80900	+ 0.30	1.80930

Die niedrigste rechtsstehende Zahl giebt das wahre Gewicht der angewandten Substanz an, wenn das Sartorius-Zehngrammstück als Norm angenommen wird. Auf die Norm von Washington reduciert, wird der Wert 1,80934; doch ist diese letztere Korrektion in keinem Falle während der folgenden Arbeit benutzt.

Die bei hygroskopischen Substanzen angewandte Methode, sowie die meisten anderen Vorsichtsmafsregeln sind ausführlich in der bereits angeführten Abhandlung beschrieben. Bei Wägung eines krystallisierten Salzes war es gewöhnlich nötig, den Tiegel zu wägen, während er mit gewöhnlicher feuchter Luft gefüllt war, und deshalb setzte man den Gegengewichtstiegel den gleichen Bedingungen aus.

Während des letzten Teiles der Untersuchung war die Wage in einem kleinen Zimmer aufgestellt, das gänzlich im Innern des Hauptlaboratoriums gebaut war. Die Abwesenheit von Aufsenfenstern in dem kleinen Zimmer verursachte einen bemerkenswerten Ausschlufs von Luftströmungen und schnellen Temperaturänderungen, während seine Glaswände reichlich für Licht sorgten.

Es ist fast überflüssig, zu erwähnen, dafs, während man die Gewichte der Apparate nicht auf den leeren Raum reducierte — in Anbetracht der Wägungsmethode, welche eine solche Reduktion unnötig machte — das Gewicht jeder angewandten Substanzmenge in der oben gezeigten Weise korrigiert wurde für den Unterschied

zwischen dem Gewicht der durch sie verdrängten Luft und dem der durch die entsprechenden Messinggewichte verdrängten Luft. Wo das specifische Gewicht der Substanz nicht schon genau bekannt war, wurde es sorgfältig ermittelt.

Spektroskopischer Nachweis von Calcium und Strontium bei Gegenwart von Baryum.

Während des Suchens nach einem typischen Baryumsalz wurde es wichtig, zu bestimmen, eine wie geringe Menge von Calcium und Strontium man in Gegenwart grofser Mengen von Baryum erkennen könne. Die empfindlichste Methode ist naturgemäfs die spektroskopische, doch schien keine Litteraturangabe über den Grad der Empfindlichkeit vorhanden zu sein.

Zunächst war die Bestimmung der Mengen an Calcium und Strontium zu ermitteln, die bei Abwesenheit von Baryum nachgewiesen werden konnten; deshalb stellte man eine Normallösung von Calcium und Strontium dar, welche 0,8 mg eines jeden Metalls im Kubikzentimeter enthält. Diese Lösung wurde successive verdünnt und vermittelst eines guten Spektroskops mit einfachem Prisma und regulierbarem Spalt untersucht. Ein Tropfen der Lösung wurde auf eine Drahtspirale gebracht, die 0,018 ccm festhielt, ähnlich wie es Truchot [1] vorschlug und von Gooch und Hart [2] so geschickt gehandhabt ist. Versuche zur quantitativen Analyse wurden nicht angestellt, da die gestellte Aufgabe ausschliefslich die Bestimmung der Grenze der Sichtbarkeit bildete.

Resultate.

Verdünnung	Gewicht des verdampften Ca und Sr	Beobachtungen
Lösung : Wasser	mg	
1 : 0	0.014	Glänzend.
1 : 5	0.003	„
1 : 10	0.0014	Sehr deutlich sichtbar.
1 : 20	0.0007	„ „
1 : 40	0.0004	Deutlich sichtbar.
1 : 100	0.00014	Beides sichtbar.
1 : 200	0.00007	Beides kaum sichtbar.
1 : 400	0.00004	Beides nicht sichtbar.

[1] *Compt. rend.* 78, 1022.

[2] *Amer. J. science (Sill).* [3] 42, 448. Verfasser hat aus dieser Abhandlung wegen wertvoller Fingerzeige grofsen Nutzen gezogen.

Hiernach bilden $^{7}/_{100000}$ mg etwa die Grenze der Sichtbarkeit un diesen Umständen. Es ist bemerkenswert, daſs dieses Ergebnis wesentlichen mit BUNSENS Resultat, das er nach einer verschieden Methode [1] erhielt, identisch ist. Es ist längst bekannt [2], daſs d beste Methode zur Auffindung geringer Mengen von Strontium ur Calcium bei Gegenwart von Baryum die ist, die Lösung der Chloric bis auf ein geringes Volumen einzudampfen, den gröſsten Teil de Chlorbaryums mit Alkohol auszufällen und das Filtrat zu unte suchen. Es ist möglich, aus diesem Filtrat durch zwei oder dr wiederholte Fraktionierungen mit Alkohol nahezu alles Baryum au zuscheiden. Andererseits ist es klar, daſs, wenn man den Niede schlag verschiedene Male wieder löst und fällt, alles Calcium un Strontium in die Mutterlaugen übergehen muſs. Es ist dies ein der schnellsten Methoden, reines Chlorbaryum zu erhalten; si diente zur Darstellung des Materials, das in den folgenden Versuche benutzt ward.

Beim ersten Versuch wurde 0.5 mg Calcium zu einer Lösur von 3 g sehr reinen Chlorbaryums hinzugefügt. Nach der gewöhn lichen fraktionierten Behandlungsweise wurde mit der Mutterlau ein äuſserst glänzendes Calciumspektrum erhalten. Bei eine zweiten Versuch ergab 0.2 mg Calcium ähnliche Resultate. B einem dritten Versuch wurden je 0.02 mg sowohl von Calcium a auch von Strontium zu 5 g krystallisiertem Chlorbaryum hinzugefüg Die Mutterlauge von der ersten Fällung mit Alkohol wurde z Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen. In diesem Ausz war Calcium sehr deutlich vorhanden, aber keine Spur von Strontiu Der Grund für die offenbare Abwesenheit des letzteren Meta liegt, wie man fand, in dem Umstand, daſs die Mutterlauge z Trockne verdampft worden war. Um dies zu beweisen, wurd die gleichen Substanzmengen dreimal fraktioniert gefällt, und d letzte Mutterlauge lieferte ein sehr deutliches Strontiumspektrum Beim fünften Versuch wurde nur 0.01 mg Strontium verwandt. Nac drei Fraktionierungen lieſs sich kein Strontium entdecken; aber nac dem nochmaligen Wiederauflösen und abermaligen Fällen eines jede Niederschlages fand man eine schwache Reaktion für dies Metall der endlichen Mutterlauge. Offenbar ist dies etwa etwa die Grenz so weit Strontium in Betracht kommt. Calcium kann noch a

[1] Vgl. VOGELS „Spektralanalyse irdischer Stoffe" 1877, p. 92, 94.
[2] Ebenda, p. 99.

gefunden werden, wenn es in Mengen von weit weniger als 0.02 mg zugegen ist, wegen der Leichtlöslichkeit seines Chlorides in Alkohol. Das angewandte Chlorbaryum ergab keine Spur der Calcium- oder Strontium-Linien auch nach sorgfältigster Fraktionierung.[1]

Aus diesen Versuchen läfst sich der Schlufs ziehen, dafs ein Baryumsalz, wenn es nach der eben beschriebenen Behandlungsweise keine Spur der verwandten Metalle anzeigt, keine wägbaren Mengen derselben enthält. Nichtsdestoweniger wurde die Reinigung in der folgenden Arbeit gewöhnlich weit über den Punkt hinaus fortgesetzt, bei welchem die sichtbaren Spuren von Strontium und Calcium entfernt worden waren.

Auswahl des Materials.

Wie oben erwähnt, diente für die am meisten zufriedenstellenden Bestimmungen des Baryum-Atomgewichtes Chlorbaryum als Ausgangspunkt. In mancher Hinsicht ist dieser Körper für diesen Zweck wohl geeignet; doch vor einer ernstlichen Fehlerquelle mufs man sich bei der gewöhnlich zur Analyse angewandten Methode sorgfältig hüten. Die wohlbekannte Löslichkeit von Chlorsilber beeinflufst die Genauigkeit nicht nur des Gewichts des erhaltenen Chlorids, sondern auch des sichtbaren Endpunktes der Fällung nach der Methode von Gay-Lussac. Vor langer Zeit machte Stas[2] auf diese Fehlerquelle aufmerksam und beschrieb sorgfältig seine Arbeitsmethode, damit andere seine Resultate korrigieren könnten, wenn sich herausstellen sollte, dafs sie auf einer inkorrekten Voraussetzung basiert wären. Er fügte einen Überschufs an Silber zu dem zu untersuchenden Chlorid und fügte danach die Normallösung eines Chlorides hinzu, bis keine Wolkenbildung mehr bemerklich war. Eine solche Methode erfordert unter gewöhnlichen Umständen 2—8 mg Silber weniger, um einem gegebenen Gewicht an Chlorid zu entsprechen, als wenn man umgekehrt verfährt.

Einige Jahre später[3] änderte Stas seine Arbeitsmethode ab und griff als den wahren Endpunkt der Silberreaktion den Punkt in

[1] Eine Spur von Natrium wurde stets selbst in den reinsten Proben gefunden. Es ist wahrscheinlich, dafs diese Spur aus der Luft während des Verlaufs der fraktionierten Behandlung, die zur Abscheidung des Baryums nötig war, herstammte.

[2] Aronsteins Übersetzung von Stas' Werk, p. 46, 56, 59 und besonders 295. (Leipzig 1867.)

[3] Die Arbeit wurde gemäfs des Tittelblatts im Jahre 1876 vorgelegt. *Mém. de l'Acad. de Belg.*, Nouv. Ser. 48; siehe ferner Van der Plaats, *Chem. News*, LIV, 52, 88.

der Mitte zwischen den beiden Extremen heraus. Er gab Gı
für diesen Wechsel der Anschauung an, ignorierte aber
früheren Resultate völlig. Seine Kommentatoren haben kaum g
Nachdruck auf diesen wichtigen Unterschied in den zwei R
seiner Bestimmungen gelegt, obwohl derselbe notwendig einen F
in der einen Reihe oder in der anderen zur Folge hat.

Die Autoren, welche noch vor den ersten Daten von
Veröffentlichung über das Atomgewicht des Baryums arbeit
sahen naturgemäfs über die ganze Frage hinweg. Soweit sich
ihren unvollständigen Berechnungen vermuten läfst, erwählten
im allgemeinen den Endpunkt, den sie durch allmähliches H
fügen von Silbernitrat zu Chlorbaryum erhielten; deshalb la
sich ihre Resultate mit keiner der STAS'schen Reihen vergleic

Viel Zeit während der vergangenen achtzehn Monate ist
diese Frage aufgewandt worden. Die Untersuchung von Chlorbar
zeigte, dafs sich Resultate für das Atomgewicht des Bary
welche zwischen 137.35 und 137.50 wechselten, aus dem mögli
reinen Salz leicht erhalten liefsen, gemäfs der Auslegung
Daten. Schliefslich kam man zu sicheren Schlüssen, so dafs
Arbeit jetzt nahezu zur Veröffentlichung fertig ist.

Die Notwendigkeit einer anderen Grundlage für das Atomgew
des Baryums veranlafste schon bald, einen neuen Ausgangsp
zu suchen. Hierbei wurden fast alle verfügbaren Baryums
hinsichtlich ihrer geeigneten Beschaffenheit für den vorliegen
Zweck untersucht.

Baryumnitrat hält Wasser mit grofser Hartnäckigkeit fest,
durch Erhitzen desselben liefs sich nicht sicher Gewichtskons
erreichen. Aufserdem sind die beiden einzigen Methoden, die
seine Analyse anwendbar sind, aufserordentlich unbefriedigend.
Umsetzung zu Chlorid wird sehr erschwert durch die Unlöslicl
sowohl des Nitrats als des Chlorids in starken Säuren. Die vö
Umsetzung des Nitrats zu Sulfat ist ebenfalls schwierig wegen
wohlbekannten Einschliefsung des einen Salzes durch das an
Aufserdem würde, vorausgesetzt, die Analyse sei nach jeder Met
völlig befriedigend durchgeführt worden, die erhaltenen Daten
die schlechtmöglichste Grundlage für die Berechnung des A
gewichts des Baryums ergeben.[1] Viele qualitative und quantit

[1] Siehe OSTWALD, *Allgem. Chemie* 1, 23.

Versuche führten zur völligen Verwerfung von Baryumnitrat als Material zur Analyse.

Baryumbromat läfst sich sehr leicht rein durch wenige einander folgende Krystallisationen darstellen. Dieses Salz schien ein besonders geeignetes Ausgangsmaterial für den vorliegenden Zweck zu liefern, jedoch es war unmöglich, mit Sicherheit festzustellen, dafs das krystallisierte Salz nicht einen Überschufs an eingeschlossenem Wasser enthielt. Andererseits ist es zweifelhaft, ob sich alles Krystallwasser ohne geringe Zersetzung des Salzes austreiben läfst. Da aber Wasser eine der bei jeder solchen Arbeit zumeist zu befürchtenden Verunreinigungen ist, wurde Baryumbromat verworfen, aufser zur Darstellung des Bromids in reinem Zustand.

Danach wurde zunächst das Karbonat eingehend untersucht; indes, während die Resultate vielversprechender waren, als die aus dem Nitrat und Bromat, waren sie doch weniger befriedigend und entscheidend, als diejenigen, welche aus dem Brombaryum erhalten wurden.

Die Vorteile der Benutzung eines Bromids zur Untersuchung über Atomgewichte sind augenfällig und oft besprochen und hervorgehoben worden. Die kursierenden Angaben über die Zerfliefslichkeit und Unbeständigkeit des Baryumsalzes setzten allein die Betrachtung dieses Körpers in den Hintergrund. Die Untersuchung zeigte, dafs irrtümliche Angaben über dieses Salz ihren Weg in die chemische Litteratur gefunden haben. In Wirklichkeit ist dieser Körper ebensogut geeignet zu genauen Arbeiten, wie Chlorbaryum und die meisten anderen Körper, auf die wir uns verlassen müssen.

Eigenschaften des Brombaryums.

Brombaryum krystallisiert aus wässerigen oder verdünnten alkoholischen Lösungen in zweifach begrenzten monoklinen[1] Prismen, welche etwas hygroskopisch sind, aber bei gewöhnlichem Wetter nicht zerfliefslich.

Das krystallisierte Salz enthält zwei Moleküle Wasser, zugleich mit dem geringen Überschufs, den man gewöhnlich in solchen Krystallen findet. In etwas feuchter Luft unter 70° oder bei

[1] WERTHER, *Journ. pr. Chem.* **91**, 167. Ferner v. HAUER, ebenda **80**, 230. RAMMELSBERG giebt an, dafs das Salz mit Chlorbaryum isomorph ist. (*Pogg. Ann.* **55**, 237.)

gewöhnlicher Temperatur in vollkommen trockener Luft verliert es ein Molekül.[1] Das andere wird unterhalb 100—130°, je nach dem hygroskopischen Zustand der umgebenden Luft, zurückgehalten.

Die Genauigkeit des Endresultats für das Atomgewicht hängt natürlich von der völligen Abwesenheit von Wasser in dem getrockneten Salz ab; deshalb wurde eine besondere Versuchsreihe angestellt, um die Bedingungen festzustellen, unter denen das Wasser vollständig ausgetrieben ward. Beim Erhitzen auf Rotglut wird das Salz in ganz geringer Weise zersetzt;[2] deshalb bestimmte man in allen Fällen, in denen man hohe Hitzegrade benutzt hatte, die Menge des gebildeten Baryum-Hydroxyds oder -Karbonats vermittelst sehr verdünnter Normalbromwasserstoffsäure, wobei Phenolpthalein, beziehungsweise Methylorange als Indikatoren dienten. Die Genauigkeit, die hierbei erreicht werden kann, war überraschend. Benutzt man sehr geringe Mengen reinen ausgekochten Wassers zur Lösung des Baryumbromids, so läfst sich eine Differenz von weniger als 0.1 mg Brom in 5 g des Salzes mit gröfster Leichtigkeit entdecken. Die Korrektion, die man für das Gewicht des Brombaryums anwandte, war natürlich stets der berechnete Unterschied zwischen den Gewichten des Broms und des Hydroxyds oder der Kohlensäure, die an seine Stelle getreten waren. Eine Differenz von 0.81 ccm Bromwasserstoffsäure zum Beispiel nach alkalimetrischer Bestimmung brachte eine Korrektion von 0.63 mg, wenn man die alkalische Erde als Hydroxyd, oder 0.50 mg, wenn man sie in Form des Karbonats gefunden hatte, mit sich. Da Baryumkarbonat gegen Phenolpthalein nur sehr schwach alkalisch reagiert, so ist diese Korrektion nicht absolut genau; doch ist der Fehler nur unendlich klein, soweit es diese Arbeit angeht. Hatten sich etwa Spuren von Oxyd gebildet, so setzten sich dieselben wahrscheinlich in Hydroxyd oder Karbonat um, bevor der Tiegel erkaltet war.

Ein Versuch zeigte, dafs 1.6 g Brombaryum, die bei 136° getrocknet waren, beim Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.4 mg verloren. In einem zweiten Falle verloren 2 g Baryumbromid, die bis zur Gewichtskonstanz bei 200° getrocknet worden

---

[1] 2.8688 g krystallisierten Brombaryums verloren beim Erhitzen auf 70—80° bis zur Gewichtskonstanz 0.1547 g; der Rückstand verlor beim Erhitzen auf 160° bis zur Gewichtskonstanz weitere 0.1533 g. Vgl. Graham-Otto (Michaelis) III, 662.

2.0506 g Brombaryum, das pulverisiert und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, verloren beim Trocknen bei 200° 0.1181 g.

[2] Schultze, *Journ. pr. Chem.* [2] 21, 407.

ren, beim Erhitzen auf dunkle Rotglut 0.50 mg. Die alkalimetrische Bestimmung ergab, dafs 0.32 mg als Korrektion für das abgegebene Brom zu dem ersten Gewicht hätte hinzugefügt werden müssen; deshalb betrug der korrigierte Verlust nur 0.00018 g, oder 0.006 Prozent. Ein dritter Versuch ergab als korrigierten Verlust für 3.5 g Brombaryum zwischen 185° und dunkler Rotglut 0.00027 g, oder 0.008 Prozent. Ferner verloren 3.4 g einer weniger reinen Probe des Salzes 1.2 mg zwischen 200° und dunkler Rotglut, von welchem Verlust 0.8 mg auf Rechnung des Baryumkarbonats zu setzen sind, das man in dem gelösten Rückstand fand. In Versuch 19 verloren etwa 3.5 g des bei 260° getrockneten Salzes 0.04 mg beim Erhitzen auf 340°, und weitere 0.27 mg bei Rotglut. Um zu prüfen, dafs die Methode des Trocknens über Schwefelsäure genügend für den vorgesetzten Zweck sei, wurde diese Probe abermals auf 400° erhitzt und im Vacuum über Phosphorpentoxyd erkalten gelassen. Nach dem Einlassen trockener Luft fand man, dafs der Tiegel nebst Inhalt etwas weniger als 0.05 mg zugenommen hatte. Da 0.17 mg dem letzten Gewicht des Salzes als Korrektion für die gefundene Alkalimenge hinzugefügt werden mufsten, ist ersichtlich, dafs das zum ersten Male bei 340° getrocknete Salz nicht mehr als 0.005 Prozent Wasser zurückgehalten haben konnte, das sich bei Rotglut austreiben liefs.

Der strengste Beweis für die hygroskopische Konstanz des Brombaryums liefs sich durch Schmelzen erhalten.

17.4841 g Baryumbromid, welche vollkommen bei dunkler Rotglut getrocknet waren, wurden in einem Platintiegel geschmolzen und verloren, wie sich erwies, während dieses Vorganges 4.1 mg. 2.25 ccm von 1/10 Normalbromwasserstoffsäure waren nötig, um die Lösung der klaren Schmelze gegen Phenolpthalein neutral zu machen, und 0.1 ccm mehr machte sie stark sauer gegen Methylorange. Diese Zahlen bringen eine Korrektion von 7.0 mg für das zweite Gewicht des Brombaryums mit sich und erhöhen es auf 17.4870 g. Der Überschufs dieses Gewichts über das erste (17.4841) wird vollkommen erklärt durch die bekannte Thatsache, dafs eine geringe unbestimmbare Korrektion[1] für das erstere, entsprechend dem früheren Verlust an Brom, hätte angewandt werden müssen. Der Tiegel hatte, wie man fand, 0.20 mg verloren.

Ferner verloren 2.5 g Brombaryum, die bei 185° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden waren, beim Scmelzen in einem doppelten Tiegel 2.11 mg. Von diesem Gewicht war alles bis auf 0.17 mg (0.007 %) erklärt durch die Menge des in dem gelösten Rückstand (Versuch 13) gefundenen Alkalis. Bei Versuch 4, der unten angegeben ist, wurde das Bromid ebenfalls geschmolzen. Obwohl diese Probe bei keiner niedrigeren Temperatur gewogen worden war, so ist doch nach der Silbermenge, die sie erforderte, klar, dafs etwa die gleiche Beziehung vorhanden war.

Eine notwendige Folgerung dieser Resultate ist, dafs Brombaryum beim Schmelzen nicht mehr Wasser verliert, als beim Erhitzen auf dunkle Rotglut, ohne zu schmelzen. Diese Konstanz des hygroskopischen Zustandes zwingt zu dem Schlufs, dafs das geglühte

[1] Zwischen 0.010 und 0.03 %.

Salz völlig frei von Wasser ist, und dafs das bei 180° getrocknete Salz nur etwa 0.007 % dieser Verunreinigung enthält. Aufserdem ist es sehr unwahrscheinlich, dafs Wasser und Brombaryum zusammen bei Rotglut ohne gegenseitige Umsetzung zurückbleiben könnten. Die Frage nach dem absolut wasserfreien Zustand der meisten Körper mufs notwendigerweise durch Schlufsfolgerung entschieden werden, da unsere Methoden zur Bestimmung von wenigen Zehnteln Milligramm Wasser in Gegenwart grofser Mengen eines anderen Körpers, die verflüchtigt werden könnten, nicht genau genug sind, um direkt Licht auf diesen Punkt zu werfen. Unsere Kenntnis bezüglich des Brombaryums ist deshalb so vollständig, wie sie nur zu erreichen möglich ist.

Das spezifische Gewicht des Brombaryums ist von SCHIFF[1] bestimmt worden, und zwar für das krystallisierte Salz = 3.69, für das wasserfreie Salz = 4.23. Da es zur Reduzierung von Gewichten auf den leeren Raum wichtig ist, die genauen Werte dieser physikalischen Konstanten zu kennen, so nahm man Neubestimmungen vor. Sorgfältig wiederholt destilliertes trockenes Toluol, worin Brombaryum unlöslich ist, wurde als Flüssigkeit, die zu verdrängen war, gewählt, und man benutzte zwei Pyknometer.

Das Gewicht des Wassers, das die erste Flasche anfüllte, war nach drei Versuchen: 11.4117, 11.4133 und 11.4120 g; diese Werte sind für die Ausdehnung des Wassers auf 4° korrigiert, nicht aber für die Ausdehnung des Glases (24°) noch für die Luft, die durch das Wasser und die Gewichte verdrängt war. Eine annähernde Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten des Toluols lieferte das Mittel, alle mit dieser Flüssigkeit ausgeführten Wägungen auf dieselbe Norm von 24° zu reduzieren. Drei Wägungen ergaben als Resultat für das Gewicht des Toluols, welches das Pyknometer anfüllte: 9.8357, 9.8356 und 9.8342 g; ferner fand man, dafs 4.4262 g grofser, klarer Brombaryumkrystalle 1.0141 und 1.0126 g Toluol bei 24° verdrängten.

Es ist demnach das spezifische Gewicht des krystallisierten Baryumbromids bei 24°, verglichen mit Wasser von 4°, gleich 3.852. Eine Korrektion für den Volumunterschied der benutzten Gewichte wurde nicht angebracht.

Eine Probe Brombaryum wurde bei 200° getrocknet, sehr eilig pulverisiert, in das Pyknometer gebracht und lange Zeit bis zum Erweichungspunkt des Glases erhitzt.

Nach dem Erkalten im Exsiccator fand man als Gewicht des Baryumsalzes 7.6808 g. Nach dem Anfüllen mit trockenem Toluol, Entfernung der eingehaltenen Luft und Schütteln, wie gewöhnlich, betrug die Gewichtszunahme

[1] *Lieb. Ann.* **107**, 59; ferner **108**, 23.

m zwei nahezu übereinstimmenden Versuchen 8.3878 g. Da sich der
ıalt des Pyknometers während des Erhitzens ein wenig verändert hatte,
e Flasche abermals gemessen und fafste, wie man fand, 11.3338 g Wasser
ıicht korrigiert für die Ausdehnung des Glases) und 9.7685 g Toluol

ese Daten ergeben ein Resultat für das spezifische Gewicht
sserfreien Brombaryums gleich 4.794.

der Apparat nicht vollkommen war, stellte man eine neue
che Gewichtsflasche her, welche weit mehr übereinstimmende
te ergab.

diesem Apparat fand man, dafs 5.7271 g Brombaryum, das lange Zeit
getrocknet worden war, das gleiche Volum im Betrage von 1.1979 g
von 4° verdrängten. Auch hierbei wurden das Salz und das Toluol für
gefundenen Gewichte aber nicht für die Volumunterschiede der Gewichts-
orrigiert.

ese Zahlen ergeben als spezifisches Gewicht 4.781, — nicht
rschieden von dem früheren Resultat, aber sehr abweichend
m von Schiff erhaltenen Wert. Bei allen folgenden Be-
ıgen ist der Wert 4.79 angenommen worden.

0 Teile Wasser lösen etwa 100 Teile wasserfreies Brom-
bei gewöhnlicher Temperatur und nahezu 150 Teile beim
ınkt des Wassers.[1] Das Salz erwies sich als weit weniger
in Alkohol, als man nach der Litteratur über diesen Gegen-
rwarten sollte.

ne gesättigte Lösung in 87%igem Alkohol enthält bei
licher Temperatur nur etwa 6 % Brombaryum. In ab-
ı Alkohol ist das Salz sogar noch weniger löslich. Diese
chen übten einen bedeutenden Einflufs auf die Reinigungs-
en aus.

Darstellung des Materials.

aryumbromid. — Dieser Körper wurde auf fünf verschiedenen
dargestellt, um festzustellen, ob sich das Salz thatsächlich
kommen typischem Zustande erhalten liesse.

ınächst stellte man aus reinem salpetersauren Baryum reines
ıkarbonat dar. Zur Gewinnung des letzteren wurde Baryum-
des Handels („purissimum"), das Spuren von Strontium, Calcium,
und Natrium enthielt, siebenmal aus siedendem Wasser
tallisiert. Baryumnitrat ist das geeignetste Ausgangsmaterial

[1] Siehe Graham-Otto, l. c. Ferner neue Versuche hieselbst.

zur Darstellung eines typischen Baryumsalzes, da seine Löslichkeit sich mit der Temperatur äusserst rasch vermindert und weit geringer als die der Calcium- und Strontiumsalze ist. Schon nach der zweiten Umkrystallisation zeigte der durch Alkohol fraktioniert gefällte Auszug einer grofsen Menge Mutterlauge, der mit überschüssiger reiner Salzsäure eingedampft worden war, im Spektroskop keine Spur von Calcium- oder Strontiumbanden. Das siebenmal umkrystallisierte reine Salz wurde in einem grofsen Platingefäfs in Wasser gelöst, das in einer Platinretorte destilliert war, und mit überschüssigem reinen Ammoniakwasser behandelt, das ebenfalls niemals mit Glas oder Porzellan in Berührung gekommen war. In diese völlig klare Lösung wurde ein Strom von reiner Kohlensäure, dargestellt durch Einwirkung reiner Schwefelsäure auf Natriumbikarbonat, eingeleitet. Es erwies sich als unmöglich, solche Kohlensäure von einer Spur Natrium zu befreien, wie man durch Einleiten des Gases in die Flamme eines Brenners nachwies, solange das Natriumbikarbonat trocken war. Nachdem man diesen letzteren Körper mit zwei Zoll Wasser übergossen hatte, liefs sich das entwickelte Gas leicht in vollkommen reinem Zustande erhalten, indem man es durch eine genügende Anzahl von Waschflaschen leitete, von denen die ersten eine schwache Lösung von Natriumbikarbonat, die letzten reines Wasser enthielten.

Das reine Baryumkarbonat wurde so lange mit heifsem destillierten Wasser ausgewaschen, bis 25 ccm Waschwasser nach Zusatz von Nesslers Reagens keine Spur von Ammoniak zeigten. Die letzte Waschung geschah mit Wasser, das in Platin destilliert worden war. Das schneeweifse Präparat wurde getrocknet und in einer Platinschale über einer Spirituslampe gelinde geglüht.

Von diesem Baryumkarbonat wurden drei verschiedene Präparate von Brombaryum gemacht, indem man es in zwei verschiedenen Proben von Bromwasserstoffsäure auflöste und andere Bedingungen änderte. Die erste Säureprobe war aus vollkommen reinem Brom dargestellt. Dasselbe war durch Destillation einer Mischung von Kaliumpermanganat mit einer verdünnten Lösung überschüssigen Bromkaliums und reiner Schwefelsäure dargestellt worden. Vor Verwandlung in Bromwasserstoffsäure wurde das Brom nach dem Lösen in Bromkalium und Schütteln mit Zinkoxyd[1] nochmals destilliert. Das Brom wurde im ersten Falle in reines Baryum-

---

[1] Stas, *Belg. Acad. Mém.*, N. S. **43**, 2, 38.

hydroxyd gegossen und nach der Trennung vom gröfsten Teil des Baryumbromats durch reine Schwefelsäure in Bromwasserstoffsäure umgewandelt. — Das Baryumhydroxyd läfst sich leicht von der gewöhnlich beigemengten Spur Chlor durch fünf Umkrystallisationen aus heifsem Wasser befreien; im vorliegenden Falle war die Substanz neunmal umkrystallisiert worden. — Die Schwefelsäure wurde dreimal destilliert, wobei man die ersten und letzten Portionen nicht benutzte.

Die verdünnte Bromwasserstoffsäure, die eine geringe Menge durch zurückgebliebenes Baryumbromat erzeugtes freies Brom enthielt, wurde destilliert. Die gefärbte erste Portion des Destillates wurde fortgegossen, und eine Probe der zweiten Fraktion wurde analysiert, um ihre Reinheit zu prüfen.

1.82471 g (auf den leeren Raum bezogen) Silber,[1] die mit aller möglichen Sorgfalt in der reinsten Salpetersäure gelöst waren, lieferten 3.17641 g (auf den leeren Raum bezogen) Bromsilber beim Fällen mit einem geringen Überschufs der Säure. Demgemäfs mufs der Prozentgehalt des Niederschlages an Silber 57.446 gewesen sein, welches Resultat im wesentlichen mit dem von STAS 57.445 identisch ist.

In dieser Bromwasserstoffsäure löste man einen Teil des reinen Baryumkarbonats auf und dampfte die Lösung mit geringem Überschufs von Baryumkarbonat bis zu beginnender Krystallisation ein. Die Krystalle wurden auf dem Wasserbade getrocknet und eine halbe Stunde lang über einer BERZELIUS-Lampe bei dunkler Rotglut geglüht. Die filtrierte Lösung liefs man, bis sie gegen Phenolphthalein neutral war, stehen, ein Beweis, dafs die geringe durch das Erhitzen entstandene Menge Baryumhydroxyd ganz eliminiert war, und dampfte sie nach dem Filtrieren ein. Wie vorher, wurde die Mutterlauge entfernt; die Krystalle wusch man zweimal mit reinem wiederholt destillierten Alkohol aus und trocknete sie an der Luft. Diese Krystalle bildeten das erste Präparat, mit Ia bezeichnet, und dienten für die beiden vorläufigen Analysen.

Das zweite Brombaryum-Präparat wurde aus dem gleichen Baryumkarbonat durch Auflösen in Bromwasserstoffsäure dargestellt, die im wesentlichen in der in der Arbeit über das Atomgewicht des Kupfers[2] beschriebenen Weise bereitet war.

Um die Reinheit dieser Säure zu prüfen, wurden 1.60376 g (auf den leeren Raum bezogen) Silber gelöst und mit einem geringen Überschufs der Säure

---

[1] Siehe STAS, *Belg. Acad. Mém.*, N. S., **43**, 2, 22.

[2] *Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.* **25**, 197.

gefällt, wobei sie 2.79184 g (auf den leeren Raum bezogen) Bromsilber liefert Hiernach war der Prozentgehalt des Niederschlages an Silber 57.444 (n STAS 57.445).

Das aus dieser Säure dargestellte Brombaryum wurde u krystallisiert, bei dunkler Rotglut geglüht, gelöst, unter Luftzut stehen gelassen, filtriert, krystallisiert, entwässert und mit ei Alkohollampe bei heller Rotglut geschmolzen. Endlich wurde n dem Lösen, Filtrieren, schwachem Ansäuern mit Bromwasserst säure und zweimaligen aufeinanderfolgenden Krystallisationen geringe übrigbleibende Substanzmenge zu den Analysen 3 und benutzt (Präparat Ib). Das in der letzten Mutterlauge enthalte Salz wurde zu einer vollkommen klaren, durchsichtigen Flüssigke geschmolzen, gelöst, schwach angesäuert, filtriert und umkrystallisiert worauf man die Krystalle mit Alkohol auswusch und endlich unte der Bezeichnung Ic analysierte (Analyse 5). Es ist überflüssig, z erwähnen, dafs bei allen Endoperationen Platingefäfse und das reinst Wasser allein benutzt wurden.

Die zweite allgemeine Methode, die bei der Darstellung vo Brombaryum benutzt ward, beruhte auf der Zersetzung von Baryum bromat. Dieses Salz wurde in sehr reinem Zustand durch wiede holtes Umkrystallisieren des Bromats, das bei der ersten Darstellun von Bromwasserstoffsäure auf oben beschriebene Weise zurückblie erhalten. Im Laufe der Umkrystallisationen bemerkte man, da die glänzenden harten Krystalle leuchtende Strahlen bläuliche Lichtes aussenden, wenn sie zwischen den Flächen befeuchtete Glasapparate gerieben werden. Diese Erscheinung tritt auf, wen keine nachweisliche Menge organischer Substanz zugegen ist, un läfst sich auch im Tageslicht erkennen. Die Substanz wurde mi Hülfe einer BERZELIUS-Lampe allmählich bis auf dunkle Rotglu gebracht, wobei man während ihrer Zersetzung keine Licht ausstrahlung bemerkte. Das entstandene Brombaryum wurde gelöst, filtriert, zweimal umkrystallisiert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Nach dem Schmelzen über der Spirituslampe wurde die Substanz wiederum gelöst, filtriert, mit Bromwasserstoffsäure angesäuert und endlich zweimal aus Wasser krystallisiert. Jede Krystallausbeute wurde viermal mit reinstem Alkohol gewaschen. In der ersten Mutterlauge fand man durch gewöhnliche spektroskopische Untersuchung merkliche Spuren von Natrium, jedoch von Calcium oder Strontium keine Spur. Die reinsten Krystalle wurden durch noch eine weitere Krystallisation in drei Fraktionen geteilt

he ich IIa, IIb und IIc nennen will. Die letztere wurde durch
dampfen der ganzen von den ersten beiden abgegossenen Mutter-
ge erhalten.

Bei der dritten Methode zur Darstellung von Brombaryum
ählte man Baryumnitrat als Ausgangspunkt. Dieses Salz, das man
ehnmal umkrystallisiert hatte, wurde in heifsem Wasser gelöst und
n einer Platinflasche mit der berechneten Menge reinsten erhält-
ichen Kaliumhydroxyds behandelt. Das entstandene Baryumhydroxyd
urde zehnmal mit heifsem Wasser umkrystallisiert, ohne aus dem
efäfs entfernt zu werden; doch zeigte nach der gewöhnlichen
aktionierten Behandlungsweise das Spektroskop noch merkliche
puren von Kalium. Danach wurde das Hydroxyd dreimal nach-
inander aus wässerigen Lösungen mit reinem Alkohol gefällt, wobei
an den Niederschlag jedesmal mit Alkohol mit Hülfe der Saug-
umpe auswusch. Schon die zweite Mutterlauge zeigte keine Spur
on Kalium auch bei sorgfältigster Prüfung.

Das so dargestellte reine Baryumhydroxyd wurde in der Platin-
asche in reinem Wasser gelöst, einige Zeit gekocht, um den
Alkohol zu vertreiben, in eine Flasche aus böhmischem Glas um-
gefällt und mit reinem Brom gesättigt. Dieser Körper war, wie
uf Seite 456 beschrieben, dargestellt worden, sowie weitere
Behandlung durch Lösen in reinem Bromcalcium und öfteres
Destillieren. Das Gemisch von Brombaryum und Baryumbromat
wurde eingedampft, gepulvert und allmählich in einem Platingefäfs
um Schmelzen gebracht. Vor dem Schmelzen war die Masse grau
nd danach blafsgrün. Die grünliche Schmelze wurde in Wasser
elöst, filtriert, angesäuert, krystallisiert, getrocknet und geschmolzen;
nd danach wiederholte man den gleichen Gang der Operationen
och einmal. Die letzte rein weifse Schmelze von Brombaryum
urde gelöst, die Lösung filtriert und, nachdem man sehr schwach
it Bromwasserstoffsäure angesäuert hatte, abermals krystallisiert.
ie schliefslichen Krystalle wurden viermal mit Alkohol ausgewaschen
nd an der Luft trocknen gelassen. In der Tabelle sind sie im
olgenden (Seite 468) mit III bezeichnet (Analysen 10, 11).

Da sich Baryumhydroxyd so leicht umkrystallisieren läfst, hoffte
an, dafs sich ein reines Präparat direkt auf diesem Wege aus dem
aryt des Handels gewinnen liefse. Es ist schon erwähnt worden,
afs fünf Umkrystallisationen das Chlor entfernen; fünf weitere
tfernen die letzten Spuren von Calcium. Da indefs nach 17 Um-
ystallisationen die grofse Menge des vorhandenen Strontiums

scheinbar nicht beträchtlich abnahm, so gab man diese Metl
auf. — Eine lange Reihe von qualitativen und quantitativen
suchen über die fraktionierte Fällung von Baryumkarbonat d
Einwirkung geringer Mengen Kohlensäure auf Barytwasser ze
dafs dieser Prozefs ebenfalls gänzlich untauglich zur völligen Trem
des Strontiums vom Baryum war, und demgemäfs verliefs man
diesen Weg. Die Beschreibung und Daten dieser Versuche wü
viel Raum erfordern; da dieselben nicht von Erfolg begleitet wa
wollen wir sie übergehen.

Infolge aller dieser unbefriedigenden Resultate wurde
Baryumhydroxyd direkt in Baryum-Bromid und -Bromat durch Zu
von reinem Brom ähnlich dem, wie es zur Darstellung von Probe
benutzt ward, verwandelt. Die grofse Menge vom Bromat
filtrierten Bromids wurde zur Hälfte durch Einkochen der Mut
lauge in einer Platinschale, Behandlung mit etwas Alkohol
Erkalten auskrystallisiert. Die Mutterlauge von diesen Krysta
enthielt das meiste Strontium. Die feste Masse wurde gelöst,
gekocht, mit Alkohol behandelt und erkalten gelassen; die neu
standenen Krystalle wurden viermal mit Alkohol ausgewaschen. N
nochmaliger Wiederholung dieser Operation zeigte die Mutterla
keine Spur von Strontium.[1] Die reinen Krystalle lieferten b
Schmelzen eine schwach bräunliche Masse, und diese hinterliefs l
gegen beim Lösen einen bräunlichen Niederschlag. Die k
filtrierte Lösung wurde eingekocht und, wie eben vorher beschriel
mit Alkohol behandelt. Die Krystalle wurden abermals geschmol
und wiederum derselben Reihenfolge der Operationen unterwor
Das letzte Mal wurden die Krystalle vermittelst einer Spirituslam
bis auf dunkle Rotglut gebracht, und der Rückstand in einer Pla
schale im reinsten Wasser gelöst, unter Luftzutritt stehen gelas
bis er neutral war, filtriert, zwei weitere Male umkrystallisiert
mit reinstem Alkohol gewaschen. Das resultierende Material
zeichnete man mit IVa (Analysen 13, 14, 15). Die letzten Mut
laugen wurden eingedampft und lieferten IVb (Analyse 12).
einem Kilogramm des Baryumhydroxyds, das als Ausgangsmat
diente, erhielt man nur etwa 15 g solch reinen Materials.

---

[1] Diese Methode, Brombaryum von Strontium zu befreien, veran
P. E. Brownings Arbeit mit Amyalkohol, die veröffentlicht wurde, nachde
oben berichteten Versuche vollendet waren. (*Amer. J. science* (*Sill.*) [3] 44,
Diese Zeitschr. 8, 390. Ref.)

früheren Mutterlaugen, welche Strontium enthielten, wurden zur Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure benutzt.

Die fünfte Methode zur Darstellung von Brombaryum war die komplizierteste von allen. Man liefs eine grofse Menge einer Lösung von Chlorbaryum („purissimum") nach Zusatz von etwas reinem Baryum-Hydroxyd und -Karbonat 18 Stunden lang stehen. Zu der filtrierten und schwach angesäuerten Flüssigkeit setzte man genug Kaliumchromat, um etwa die Hälfte Baryum auszufällen, wobei das Kaliumchromat vorher durch fortgesetztes Schütteln mit etwas Chlorbaryum und Salzsäure und nachfolgendes Filtrieren gereinigt worden war. Die grofse Menge Baryumchromat wurde durch Dekantation mit viel Wasser ausgewaschen, bis sich im Filtrat kein Chlor mehr nachweisen liefs, und fast ganz durch starke Salpetersäure zersetzt. Die Lösung wurde verdünnt und lange Zeit mit dem überschüssigen Baryumchromat geschüttelt. Durch Neutralisation der Salpetersäure in dem klaren, gelben Filtrat mit reinem Natriumkarbonat wurde das Baryumchromat gröfstenteils zurückgebildet, und nach völligem Auswaschen wurde es von neuem in Salpetersäure gelöst; das Baryumnitrat krystallisierte man wiederholt um, bis es vollkommen farblos und neutral war. Aus diesem Nitrat wurde durch allmählich steigendes Erhitzen Baryumoxyd gebildet, wobei das Glühen im Platintiegel geschah und noch fortgesetzt wurde, als das Schäumen schon längst aufgehört hatte. Der Tiegel selbst verlor während des Vorgangs mehrere Milligramme. Der bräunliche Rückstand wurde in Wasser gelöst und die klare, farblose Flüssigkeit wurde vom braunen Niederschlag abfiltriert. Das Baryumhydroxyd wurde mit reiner Bromwasserstoffsäure[1] neutralisiert und das Brombaryum verschiedene Male nach dem oft wiederholten Gang des Schmelzens, Lösens, Filtrierens und Krystallisierens behandelt, bis der geschmolzene Kuchen vollkommen klar und farblos war. Nach schwachem Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure wurde das reine Salz umkrystallisiert, ausgewaschen und wie gewöhnlich getrocknet. Diese Probe, die während der mannigfachen Prozesse, die sie durchmachen mufste, allmählich gering geworden war, genügte nur für eine Analyse (No. 16) und wurde mit V bezeichnet.

Aus dem Baryumbromat, welches bei der vierten Darstellungsweise zurückblieb, wurden zwei weitere Proben von Brombaryum

---

[1] Diese Säure war aus derselben Probe genommen, die bei der Darstellung der Präparate Ib und Ic verwendet wurde.

dargestellt. Der einzige Punkt, in dem sich diese Darstellungsweise von der zweiten Methode unterschied, war der Umstand, dafs das Bromid eben vor der letzten Krystallisationsreihe stark mit Bromwasserstoffsäure angesäuert wurde. Die Krystallisation wurde dann fortgesetzt, bis sich die Mutterlaugen vollkommen neutral erwiesen. Die reinsten Krystalle wurden mit VIa bezeichnet, während die Mutterlauge davon VIb lieferte (Analysen 17, 18, 19).

Es erschien wahrscheinlich, wenn alle diese Präparate fast denselben Wert für das Molekulargewicht des Brombaryums lieferten, dafs sie diese Konstante mit verhältnismäfsiger Sicherheit feststellen würden. Es ist zweifelhaft, ob der Körper sich im Zustand absoluter Reinheit darstellen läfst. STAS fand es unmöglich, irgend eines seiner Halogensalze in einem solchen Zustand darzustellen[1], da stets eine geringe Menge Kieselsäure zurückblieb. Man machte den Versuch, die Kieselsäure aus den oben beschriebenen Präparaten durch wiederholtes Glühen und Schmelzen und ausschliefslichen Gebrauch von Platingefäfsen abzuscheiden; doch läfst es sich nicht beweisen, dafs der Versuch völlig erfolgreich war. Indes war das Salz wenigstens so rein, wie unsere anderen Ausgangspunkte, auf welche wir uns zumeist stützen.

Silber. — Reines Silber wurde zunächst durch Reduktion von reinem Chlorsilber durch reinen Milchzucker nach der wohlbekannten, von STAS empfohlenen Methode dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Einzelheiten findet man in dem Bericht über die Analyse von Kupferbromid;[2] in der That stammte das in vorliegender Arbeit benutzte Silber teilweise aus einer der grofsen Kugeln, die 1890 dargestellt waren. Nur in einem Einzelfall war die Darstellungsmethode modifiziert: das Silber wurde nicht mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd erhitzt. Zwei oder drei der Silberkugeln wurden mit Borax und Natriumkarbonat auf Holzkohle aus hartem Holz geschmolzen; dieses Verfahren bewirkte keine wesentliche Änderung in seinen quantitativen Beziehungen. Das Silber enthielt keinen Sauerstoff und erwies sich sowohl qualitativ wie quantitativ als sehr rein.[3]

Alles Silber, das eingehend beschrieben worden ist, war in einer gewöhnlichen Leuchtgasflamme geschmolzen. Da man eine stark

---

[1] Siehe STAS' „*Untersuchungen*", ARONSTEIN, S. 269, 279, 346.

[2] *Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.* 25, 197, 198.

[3] *Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.* 25, 197, 198; ferner diese Abhandlung. S. 457.

duzierende Flamme benutzt hatte, nahm man an, dafs sich kein ilbersulfid gebildet hatte. Trotzdem war es ratsam, eine Metallrobe darzustellen, bei der sogar die Möglichkeit einer Verunreinigung usgeschlossen war. Gewöhnlicher Wasserstoff ist fast ebenso unrein rie Leuchtgas und deshalb zum vorliegenden Zweck wenig geeignet. lus diesem Grunde wurde reiner Wasserstoff aus reiner Salzsäure nd vollständig arsenfreiem Zink dargestellt. Das Gas wurde durch Vasser, dann durch viel Kalilauge, durch ein Rohr, das mit Silberitrat befeuchtete Glasstücke enthielt, und endlich durch Kaliumermanganat in einen Gasometer mit Wasser geleitet, in dem es inige Zeit verblieb. Es wurde in einem Knallgasgebläse, das eine vollständige Platinspitze besafs, verbrannt, und diente zum Schmelzen des Silbers, das in Versuch 19 benutzt ward. Zur Unterlage für das Metall während des Schmelzens war ein Tiegel von Zuckerkohle aus reinem Zucker durch alleinige Benutzung einer Alkohollampe als Wärmequelle dargestellt worden. Das Silber selbst war aus dem zuerst beschriebenen reinen Silber dargestellt, indem man es nach Lösen in Salpetersäure mit Hülfe zweier BUNSENschen Elemente[1] elektrolytisch fällte, wobei zwei Platten von demselben Metall als Elektroden dienten. Diese Methode zur Darstellung reinen Silbers ist sehr befriedigend. Da man das Silber in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten liefs, konnte es keinen Sauerstoff enthalten haben. Die Übereinstimmung von Versuch 19 mit den anderen ist ein genügender Beweis dafür, dafs die in den ersten Silberproben enthaltene Schwefelmenge unendlich klein, wenn überhaupt merkbar, gewesen sein mufs.

Andere Materialien. — Die zur Darstellung von reinem Wasser, reiner Salpeter- und Schwefelsäure und reinen Natriumrbonats benutzten Methoden sind ausführlich in einer früheren handlung[2] besprochen. Vorsichtsmafsregeln bezüglich der Kohlene, Bromwasserstoffsäure und mancher anderen Substanzen findet in früheren Kapiteln angegeben. Der Alkohol wurde zur vorıden Untersuchung durch wiederholte Destillationen in Apparaten öllig frei von Kork- oder Kautschuk-Verbindungen waren, igt. In einzelnen Fällen wandte man einen Platinkolben an. ie grofse Menge von Platin, das in den ersten Versuchen t ward, war freundlicherweise von Professor COOKE geliehen,

[1] L. HOSKYNS ABRAHALL, *Journ. ch. soc. Proc* (1892) S. 660.
[2] Diese *Zeitschrift* 1, 150, 187.

später jedoch wurde speziell für diese Arbeit eine Quantität angeschafft. Die zur Befreiung der Oberflächen dieser Gefäfse von Eisen benutzten Methoden sind in der vierten Abhandlung über die Revision des Atomgewichts des Kupfers[1] beschrieben.

Analytische Methode.

Es war lediglich möglich, das Verhältnis von Brombaryum zu Silber und Bromsilber genau zu ermitteln; unglücklicherweise ist keine genaue Methode zur direkten Bestimmung der vorhandenen Metallmenge bekannt, weshalb eine vollständige Analyse nicht durchführbar ist.

Das gewöhnliche Verfahren war sehr einfach. Brombaryum wurde nach den Pulverisieren im Achatmörser lange Zeit auf 200—400° erhitzt, dann allmählich auf dunkle Rotglut gebracht und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Wiederholtes Erhitzen bewirkte bisweilen einen sehr geringen Verlust infolge gesteigerter Zersetzung; in den meisten Fällen aber blieb das Gewicht konstant. Als Trockenofen diente ein grofser Porzellantiegel, wobei man zunächst Leuchtgas als Wärmequelle benutzte. Später, nachdem man eine geringe Spur von Wolkenbildung in der Lösung des Brombaryums durch Bildung von Baryumsulfat aus dem Schwefel des Leuchtgases bemerkt hatte, benutzte man ausschliefslich eine Alkohollampe. In Analyse 3, 4, 15, 16 und 17 wurde die Menge dieses unlöslichen Rückstandes bestimmt und die entsprechende Korrektion dafür angebracht. In Analyse 6, 7, 9 und 12 war die Wolkenbildung in der Lösung so gering, dafs sie unwesentlich war, während in Analyse 2, 5, 8, 10, 11, 14, 18 und 19 die neutrale Lösung des Brombaryums vollkommen klar war.

Diese Wägungsmethode war genau die gleiche, wie sie bei dem wasserfreien Kupfersulfat benutzt ward.[2] Danach wurde das Salz in reinstem ausgekochten Wasser gelöst und Spuren vorhandenen Baryumhydroxyds oder -Karbonats in der bereits beschriebenen Weise[3] bestimmt. Nach Anbringung der entsprechenden Korrektion für das letzte Gewicht des Brombaryums wurde die Lösung verdünnt und in einen Erlenmeyer-Kolben mit Glasstopfen gebracht. Man fügte etwa die entsprechende Menge abgewogenen Silbers hinzu, das in reinster Salpetersäure mit allen möglichen Vorsichtsmafsregeln aufgelöst war.[4] Die Silbernitratlösung war von niederen

---

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 150, 187. — [2] *Diese Zeitschr.* 1, 156.

[3] *Diese Abhandlung*, S. 452. — [4] *Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.* 25, 198.

[...]ryden des Stickstoffs durch langes Erhitzen auf 100° in einer geneigten Flasche befreit worden; im Moment des Fällens waren beide Lösungen ganz kalt. Während dieser Operation wurde das Tageslicht sorgfältig ausgeschlossen, ebenso auch während der folgenden. Nach heftigem Schütteln liefs man den Niederschlag sich absetzen und bestimmte den Überschufs an Brom oder Silber durch Titration. Es is bekannt, dafs auch hier ein geringer Unterschied zwischen den Endpunkten besteht, wenn der mögliche Fehler auch bedeutend geringer als beim Chlorid ist. In der späteren Tabelle ist das Mittel zwischen den beiden Extremen angegeben; überhaupt stimmten die Beobachtungen und Arbeitsmethoden im wesentlichen mit denen überein, die seitdem für den verstorbenen Herrn J. L. Hoskyns-Abrahall in dem Bericht über seine interessante Arbeit über das Atomgewicht des Bors [1], auf den ich den Leser verweise, veröffentlicht worden sind. Der Endpunkt wurde stets durch Vor- und Rücktitrieren vermittelt, bis kein Zweifel mehr über seine Genauigkeit bestehen konnte, wobei 1 ccm jeder der benutzten Lösungen 1 mg Silber entsprach. Bei den Endversuchen wurden die Lösungen sowohl gewogen wie gemessen. Für diese Versuche wurde ein dunkles Zimmer erbaut und mit einer im wesentlichen der von Stas [2] beschriebenen gleichenden Vorrichtung versehen, um eine Kegel gelben Lichtes auf die Oberfläche der Flüssigkeit in der Flasche zu werfen, während der Niederschlag im Dunklen verblieb.

In einigen Fällen wurde das Brombaryum in das Silbernitrat gegossen [3], anstatt umgekehrt. Der Unterschied des Verfahrens schien die Entfernung zwischen den beiden Endpunkten zu steigern, jedoch das endgültige Mittelresultat nicht zu beeinflussen. [4]

In den meisten Fällen fügte man einen geringen Überschufs an Bromwasserstoffsäure vor dem Filtrieren hinzu, aber die in der Tabelle verzeichnete Menge bedeutet stets die, welche dem Endpunkt der Reaktion entsprach. In Versuch 3, 6, 12, 14 und [1]7, in denen vor dem Filtrieren Silbernitrat im Überschufs hinzugefügt war, bezeichnet die in der Tabelle angegebene Gesamtsilbermenge die Summe der abgewogenen Silbermenge und derjenigen,

[1] Herausgegeben von T. Ewan und P. J. Hartog. *J. chem. s.* (1892). 663.

[2] Aronsteins Übersetzung, S. 45. — [3] Z. B. Versuch 14, 15, 16.

[4] Vgl. Stas, *Mém. Acad. Belg.* 43, Einleitung.

die zur Erreichung des Endpunktes hinzugefügt ward. Das überschüssige Silber wurde natürlich nicht berechnet. Die Übereinstimmung von Analyse 14 und 15 mit 18 und 19 ist ein genügender Beweis für die Genauigkeit beider Methoden. Der hellgelbe Niederschlag wurde durch Dekantation ausgewaschen, bis das Filtrat völlig neutral war, und in einem GOOCH-Tiegel gesammelt und gewogen. Die ersten Filtrate wurden stets mehrere Male durch den Tiegel gegossen aus Besorgnis, es könne eine Spur Asbest mitgerissen worden sein. Eins der absolut klaren Filtrate, das eine Spur von Bromwasserstoffsäure enthielt, ergab nach dem Eindampfen auf geringes Volumen nicht die geringste Silberreaktion.

Bei einer Reihe von Versuchen änderte man die oben beschriebenen Methoden ab. Die wichtigste Änderung wurde bei Analyse 2, 8, 14 und 18 benutzt. In diesen vier Fällen wurde das Brombaryum überhaupt nicht erhitzt, sondern das krystallisierte Salz direkt in Wasser gelöst.[1] Um die Menge wasserfreien Salzes, das in diesen Proben zugegen sein mufste, zu bestimmen, wurden gleichzeitig Krystallwasserbestimmungen an genau gleichen Proben mit der gröfsten Sorgfalt ausgeführt. Die Übereinstimmung dieser Resultate mit den übrigen liefert den bestmöglichen Beweis für die Genauigkeit der alkalimetrischen Korrektion, die man für die Bestimmungen, in denen die Substanz geglüht worden war, anwandte.

In Versuch 4 und 13 wurde das Brombaryum geschmolzen. Bei Analyse 6, 14, 15, 18 und 19 ward das Bromsilber geschmolzen, und in der Endtabelle ist das Gewicht des geschmolzenen Salzes verzeichnet. Im ersten Falle war die Substanz durch Lichteinfluſs in geringem Grade eingedunkelt; deshalb wurde etwas reiner Bromdampf in das Glasrohr eingelassen, in dem man das Schmelzen vornahm, und dabei gewann das Bromid 0.07 mg. Die anderen Resultate sind im folgenden tabelliert:

Nummer der Analyse	Gewicht des Bromsilbers vor dem Schmelzen. g	Verlust des Bromsilbers beim Schmelzen. g
14	7.17411	0.00018
15	4.4583	0.00001
18	3.63751	0.00013
19	4.37867	0.00000

[1] Dieses Verfahren war teilweise in MARIGNACS Arbeit über das Chlorid gewählt (l. c.).

Bei Versuch 11 benutzte man ein Rohr von hartem Glas mit kleinen Kautschukstopfen zum Glühen des Brombaryums, doch wurde es durch das Salz angegriffen und nahm während des Erhitzens um 0,10 mg zu. Diese Zunahme entspricht einem Verlust etwa desselben Gewichts an Brom bei der Annahme, dafs alles Baryum, das sich mit dem Glas verbunden hatte, in das Oxyd verwandelt worden war. Aus diesem Grunde ist die in der 7. Kolumne der Endtabelle verzeichnete Menge Bromwasserstoffsäure etwa 0,12 ccm zu grofs. Beim Berechnen der korrigierten Gewichte von Brombaryum, Silber und Bromsilber sind alle diese Umstände berücksicht. Wegen der Kompliziertheit aller dieser kleinen Korrektionen verwarf man die Benutzung des Glasrohres und griff zum Platintiegel zurück.

Daten und Resultate.

Die erste Kolumne der endlichen Datentabelle giebt die Nummer des Versuchs an. Die zweite Kolumne enthält das Gewicht des krystallisierten Brombaryums, während die dritte das beobachtete Gewicht des geglühten Brombaryums enthält. Danach ist die Anzahl Kubikcentimeter Normalbromwasserstoffsäure (von der 1 Liter 1 g Silber entsprach) verzeichnet, die zum Ersatz der geringen, während des Glühens verlorenen Brommenge erforderlich war. Diese Menge ist in zwei Teile geteilt, wobei der obere Baryumhydroxyd, der untere Baryumkarbonat entspricht. Durch Multiplikation der oberen Zahl in dieser Kolumne mit $^{63}/_{108}$ mg und der unteren Zahl mit $^{50}/_{108}$ mg und Hinzufügen der zwei Produkte zu dem in Kolumne III angegebenen Gewicht erhalten wir das korrigierte Gewicht des Brombaryums, das in der fünften Kolumne verzeichnet ist. Die sechste Kolumne giebt das Gesamtgewicht des angewandten Silbers an; die siebente die Anzahl Kubikcentimeter derselben Bromwasserstoffsäure, die zum Rücktitrieren bis zum mittleren Endpunkt nötig war; und die achte das Gewicht des Silbers, korrigiert durch Subtraktion der Silbermenge, die der in Spalte VII angegebenen Säuremenge entspricht, von dem in Spalte VI angeführten Gewicht. In derselben Weise enthalten die neunte und zehnte Kolumne das Gesammt-, bezw. korrigierte Gewicht des Bromsilbers. Demgemäfs sind die zur Berechnung der Resultate wirklich benutzten Gewichte die in Spalte V, VIII und X verzeichneten.

Die Besprechung der Resultate wird vereinfacht durch Reduzierung aller Brombaryummengen auf die Norm von 100.000 Teilen

Datentabelle. — Alle Gewichte sind für den leeren Raum korrigiert.

I. Nummer der Analyse	II. Gewicht des krystallisierten Brombaryums	III. Beobachtetes Gewicht des wasserfreien Brombaryums	IV. HBr-Lösung zur Neutralisation des Alkalis	V. Korrigiertes Gewicht des wasserfreien Brombaryums	VI. Gesamtgewicht des Silbers	VII. HBr-Lösung zum Rücktitrieren	VIII. Gewicht des Silbers, entsprechend $BaBr_2$	IX. Gesamtgewicht des Bromsilbers	X. Bromsilber, entsprechend $BaBr_2$	XI. Benutzte Brombaryumprobe
	g	g	cm^3	g	g	cm^3	g	g	g	
1	2 56714	2.28760	—	—	1.66314	2.40	1 66074	2.89444	2 89026	Ia
2	3.89534	nicht geglüht	0	3 4712	2.52554	5 35	2.52019	4.39566	4.38625	Ia
3	—	3.80860*	1.90 2.50	3 81086	—	0 30	—	4.81740	4.81688	Ib
4	—	2.19830*	1 65 0.25	2.1994	1.59832	1.45	1.59687	—	—	Ib
5	—	2.35954	0 12 0 22	2.35971	1.71613	2.90	1.71323	2.98735	2.9[illegible]30	Ic
6	3.30433	2.94178	0 32 0 22	2 94207	2.13889	3.05	2.13584	3.72340	3.71809	IIa
7	1.80930	1 61177	0 16 0.11	1 61191	1.17100	0.80	1.17020	—	—	IIb
8	2 36427	nicht geglüht	0.00	2.10633	1.53056	1.35	1 52921	2 66426	2 66191	IIb
9	—	2.91650	0.32 0 26	2.91682	2.11840	1.00	2.11740	3 68789	3 68615	IIc
10	2.66363	2 37226	0.38 0.90	2.37290	1.72298	0 22	1.72276	2 99906	2 99868	III
11	2.07483	1.84801	0.14 0.00	1 84822†	1 34328	1.65†	1.34175†	2 38797	2 38530†	III
12	—	1 9038	1.40 0 00	1.9046	—	0.37	—	2.40798	2.40733	IVb
13	2.75591	2.45417	3.06 0 30	2.45611	—	—	—	—	—	IVa
14	6.35791	nicht geglüht	0.00	5.66647	4.12090	7.30	4.11360	7.1739	7.1612	IVa
15	3.95705*	3.52610*	0.35 0 85	3 5267	2.56100	0.90	2.56010	4.4583	4.4567	IVa
16	4.8442*	4.3161*	0.00 1.75	4.3169	3.13550	1.20	3.13430	—	—	V
17	3.78040*	3.36557*	0.15 1.50	3.36635	2.44567	1.82	2.44385	—	—	VIb
18	3.22971	nicht geglüht	0.00	2.87743	—	0.54	—	3.63738	3.63644	VIa
19	3.88750	3.46330	0.03 0 32	3.46347	2.51529	1.14	2 51415	4.37867	4.37669	VIa

* Korrigiert für eine geringe beim Lösen gefundene Menge Baryumsulfat (oder Kieselsäure). — † Siehe Seite 467

Silber und der entsprechenden Menge 174.080 Teilen Bromsilber. Das Krystallwasser ist in der folgenden Tabelle nur aufgenommen, weil die Berechnung von Analyse 2, 8, 14 und 18 abhängig ist von der Kenntnis dieser Menge. Die grofsen bemerkbaren Verschiedenheiten der Resultate für das Krystallwasser sind eine Folge der verschiedenen Umstände, welche die Krystallisation begleiten, der Feinheit des Pulvers und des hygroskopischen Zustandes der Luft zur Zeit der Wägung der Krystalle. Deshalb war es für den vorliegenden Zweck nur möglich, gleiche Proben, die unter gleichen Bedingungen abgewogen waren, zu vergleichen. Analyse 13 und 15 zeigen, dafs man auf diese Weise vollkommene Konstanz erreichen kann. Dieser Teil der Arbeit hat natürlich weiter keinen Einflufs auf das Atomgewicht des Baryums.

Die ersten zwei Versuche dienten nur als Vorversuche und sind für den endgültigen Mittelwert nicht berücksichtigt. Die meisten Abweichungen, die bei den früheren Versuchen auftraten, waren unzweifelhaft eine Folge der ungünstigen Zustände, die während des Jahres 1891—92 im Laboratorium herrschten. Im Herbst des letzteren Jahres wurde das Laboratorium vollständig in höchst bewundernswerter Weise umgestaltet infolge der Gefälligkeit der Universitätskörperschaft, und die letzten sieben Versuche wurden unter so günstigen Bedingungen durchgeführt, wie man sie nur wünschen konnte.

Die Gegenwart einer der wahrscheinlichsten metallischen Verunreinigungen — Strontium, Calcium, Kalium oder Natrium — würde eine Erniedrigung der in der vierten und fünften Kolumne der Resultatentabelle verzeichneten beobachteten Werte bewirken und daher auch des Atomgewichts des Baryums. Chlor würde die in der dritten Kolumne angegebenen Werte erniedrigen und Jod erhöhen, beides würde aber keinen grofsen Einflufs auf die in der vierten Spalte angeführten Zahlen ausüben. Den bestmöglichen Beweis des Freiseins der Präparate von diesen beiden Verunreinigungen, sowie für die Reinheit des Silbers findet man in der Resultatenreihe, die den Prozentgehalt an Silber im Bromsilber angiebt und in der fünften Kolumne der Resultatentabelle aufgeführt ist[1]. Die Gegenwart von Wasser in dem geglühten Brombaryum würde naturgemäfs eine Erhöhung der Zahlen sowohl in der dritten wie in der vierten Kolumne bewirken. Die Argumente, welche die

[1] *Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.* **25**, 212.

Resultaten-Tabelle.

Nummer der Analyse	Benutztes Salz	Teile Brombaryum, entsprechend 100.000 Teilen Silber	Teile Brombaryum, entsprechend 174.080 Teilen Bromsilber	Prozente Silber in AgBr	Krystallwasser in Brombaryum
1	Ia	137.746	137.783	57.460	10.889
2	Ia	137.736	137.760	57.455	
3	Ib		137.723		
4	Ib	137.732			
5	Ic	137.735	137.739	57.447	
6	IIa	137.748	137.748	57.445	10.964
7	IIb	137.747			10.910
8	IIb	137.740	137.747	57.448	
9	IIc	137.755	137.748	57.442	
10	III	137.738	137.752	57.451	10.915
11	III	137.747	137.772	57.455	10.922
12	IVb		137.726		
13	IVa				10.878
14	IVa	137.750	137.745	57.443	
15	IVa	137.756	137.754	57.445	10.885
16	V	137.731			10.885
17	VIb	137.748			10.953
18	VIa		137.745		
19	VIa	137.759	137.758	57.415	
Mittel aufser Versuch 1 und 2		137.745	137.747	57.448	
Mittel der sieben letzten Versuche		137.749	137.751	57.444	
Stas fand				57.445	

Abwesenheit dieser tückischen Verunreinigung erweisen, wurden ausführlich im ersten Teil dieser Abhandlung besprochen.[1]

Die Übereinstimmung zwischen den Einzelresultaten ist so grofs, wie man billigerweise erwarten konnte, wenn man die geringen Substanzmengen, die in einzelnen Fällen benutzt wurden, bedenkt. Es läfst sich alsdann der Schlufs ziehen, dafs 100 Teile Silber etwa 137.747 Teilen wasserfreien Brombaryums entsprechen, einerlei, welche Darstellungsmethode benutzt ward. Enthält das Salz eine Verunreinigung, so ist die Menge derselben äufserst konstant.

Das Atomgewicht des Baryums.

Aus den eben angegebenen Resultaten läfst sich das Atomgewicht des Baryums sehr leicht berechnen. In der folgenden Tabelle sind die Werte angegeben, wie sie den drei zur Zeit gebräuchlichen Normen entsprechen.

Aus dem Verhältnis von Silber zu Brombaryum.

Silber = 107.93 und Brom = 79.955 : Baryum = **137.426**
„ = 107.66 „ „ = 79.755 : „ = 137.083
„ = 107.12 (Sauerstoff = 15.88) : „ = 136.396.

Gröfste Abweichung vom Mittel { + 0.030 / — 0.040.

Aus dem Verhältnis von Bromsilber zu Brombaryum.

Bromsilber = 187.885 : Baryum = **137.431**
„ = 187.415 : „ = 137.089
„ = 186.476 : „ = 136.401.

Gröfste Abweichung vom Mittel ± 0.054.

Es ist nicht sehr schwer, den Grund für den Unterschied zwischen diesem neuen Wert **137,43** und dem alten, 137,10, zu erklären. Die unvollkommene Kenntnis hinsichtlich des Endpunktes der Chlorreaktion im Jahre 1858 ist wahrscheinlich teilweise für den Unterschied verantwortlich, und ein weiterer Teil läfst sich möglicherweise erklären durch die Verunreinigungen, welche als unwesentlich angenommen wurden. Doch ist schon erwähnt worden, dafs eine Besprechung der vor 35 Jahren erhaltenen Resultate nur wenig Wert haben kann; die einzige wahre Lösung der Frage ist die experimentelle. In nächster Zeit hoffe ich, die Untersuchung, die hiermit begonnen ist, fortzusetzen, sowie eine ähnliche Untersuchung über Strontium und Calcium zu beginnen.

Cambridge, 24. Dezember 1892.

---

[1] Diese Abhandlung, S. 453 und 454.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über die Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische, von F. FREYER und V. MEYER. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 28—37.)

Untersucht wurden: die Kohlenwasserstoffe Methan, Äthan und Äthylen, sowie Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff, vermischt mit der äquivalenten Menge Sauerstoff, sodann Chlorknallgas und Wasserstoffknallgas (zur Kontrolle früherer Versuche, *Ber.* **25**, 622a). Zur Bestimmung der Temperaturen dienten die Siedepunkte des Chlorzinks, Bromzinks und Zinnchlorürs. Stets wurden die Gasgemische sowohl im ruhenden, wie auch im langsam strömenden Zustande untersucht. Dabei fand sich, dafs die Entzündung im ersteren Falle bei einer viel niedrigeren Temperatur eintritt. Die einzige Ausnahme macht das Kohlenoxyd. Das verschiedene Verhalten der ruhenden und strömenden Gasgemische beruht nach den Verfassern wahrscheinlich auf Bildung von Wirbeln, welche sich in ruhenden und strömenden Gasen verschiedenartig fortpflanzen. *Hofmann.*

Die Hypothesen der elektrolytischen Dissociation und der Jonisation, von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2989—2993.)

Anschliefsend an die Anschauungen von FITZGERALD (*Zeitschr. physik. Chem.* **7**, 401) nimmt Verfasser an, dafs beim Lösungsprozefs einer Salzmolekel nur diejenige Lockerung der entgegengesetzt elektrischen Teilchen stattfindet, welche auch CLAUSIUS zur Erklärung der elektrolytischen Leitung annimmt, ohne dafs eine völlige Trennung in freie Jonen stattfindet. In der That lassen sich auf diese Weise gewisse Verhältnisse, wie die Diffusion durch Membranen anschaulich machen. *Hofmann.*

Das Verhalten einiger Elektrolyte in nicht-homogenem Lösungsmittel, von A. J. WAKEMAN. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 49—74.)

Bei den organischen Säuren nimmt auf Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung der Wert der Affinitätskonstante, nach der elektrischen Methode bestimmt, mit zunehmender Verdünnung ab. Die Abnahme war meist regelmäfsig, was auf die Gegenwart eines unbekannten Faktors schliefsen läfst, der die Dissociation so beeinflufst, dafs die Formel $\frac{m^2}{(1-m)b} = k$ nicht mehr gilt. Aceton beeinflufst die Dissociation eines Elektrolyts wie Alkohol, jedoch in stärkerem Grade. Nach der Zuckerinversionsmethode wurde der Einflufs des Alkohols auf die Reaktionsfähigkeit von Elektrolyten bestimmt, ohne jedoch eine bestimmte Beziehung zwischen dieser und der obigen Gröfse zu finden. *Hofmann.*

Jonen-Geschwindigkeiten, von W. C. DAMPIER WHETHAM. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 220—226.)

Geht ein Strom durch die Grenzschichte zweier Salzlösungen AC und BC, welche ein gemeinschaftliches Jon haben, jedoch verschieden gefärbt sind, so

wird eine Verschiebung von C-Jonen in der einen und von A- und B-Jonen in der anderen Richtung eintreten. Sind A und B die Kationen, so wird die Farbgrenze im Sinne des Stromes sich bewegen und ihre Geschwindigkeit die Geschwindigkeit des Jons anzeigen, das den Wechsel der Farbe bewirkt. Darauf gründet sich die Methode, mittelst deren Verfasser die Jonen-Geschwindigkeiten von Cl, Cu und Cr_2O_7 bestimmt. Die Resultate stimmen mit den von KOHLRAUSCH erhaltenen überein. *Hofmann.*

Untersuchungen über Diffusion in wässerigen Salzlösungen, von RICHARD ABEGG. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 248—264.)

Die Resultate sind nach dem Verfasser: 1. Durch einen Salzzusatz wird die Fluidität des Wassers im allgemeinen stärker, aber in derselben Richtung geändert, wie sein Reibungswiderstand gegen diffundierende Molekeln. 2. Zur Untersuchung der relativen Diffusionsgeschwindigkeiten in Salzlösungen eignen sich gut nur solche Diffusionskörper, deren Zusatz zur Diffusionsflüssigkeit den osmotischen Druck des in ihr enthaltenen Salzes nicht ändert, weniger gut noch solche, die zwar dieser Bedingung nicht genügen, die aber vermöge ihres spezifischen Gewichtes über die reine Diffusionsflüssigkeit schichtbar sind. 3. Der osmotische Druck von gelösten Körpern kann auch durch Zusatz von andersartigen Molekeln vergröſsert werden. *Hofmann.*

Graphische Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Formen der Umwandlungskurve, von F. A. SCHREINEMAKERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 75—109.) *Hofmann.*

Über graphochemisches Rechnen. Teil IV: Zur Theorie der Umsetzungsgleichungen bei der englischen Kupferarbeit, von E. NICKEL. (*Zeitschr. physik. Chem.* **21**, 265—274.) *Hofmann.*

Untersuchungen über die Dissociation von Salzhydraten und analogen Verbindungen, von H. LESCOEUR. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, 1893, 237—256.) Sechste Mitteilung.

Die vorhergehenden Mitteilungen siehe *diese Zeitschr.* I., 383. Es wird der Verlauf der Dissociation folgender saurer Acetate bei verschiedenen Temperaturen verfolgt: Saures essigsaures Natrium, Kalium, Lithium, Thallium und saures trichloressigsaures Natron. Die Ergebnisse, welche sich auszugsweise nicht wiedergeben lassen, werden verglichen mit den bei dem Studium der Dissociation von Salzhydraten erhaltenen Resultaten. *Rich. Jos. Meyer.*

Messungen über die Oberfläche von van der WAALS für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl, von J. P. KUENEN. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 38—48.) *Hofmann.*

Eine Deutung der Affinität, von H. SACHSE. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 185—219.)

Diese höchst beachtenswerte Abhandlung läſst sich nicht im Auszuge wiedergeben. *Hofmann.*

Über den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen, von HARRY C. JONES. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 110—116.)

Die mit groſser Sorgfalt ausgeführten Versuche hatten zum Zwecke, die Gefrierpunktserniedrigung von KCl, NaCl und NH_4Cl in sehr verdünnter wässeriger Lösung zu bestimmen. Die hieraus berechneten Dissociationswerte stimmen mit den von KOHLRAUSCH erhaltenen befriedigend überein. Dagegen stehen die

Messungen mit den Resultaten von PICKERNIG (*Ber.* **25**, 1314) im Widerspruc was um so wichtiger ist, da PICKERINGS diesbezügliche Beobachtungen als Bew gegen die Theorie der Lösungs-Dissociation verwendet wurden. *Hofmann.*

Über das Brechungsvermögen des Phosphors. I. Brechungsvermög des freien Phosphors und seiner Verbindungen mit einwertig Elementen und Gruppen, von FILIPPO ZECCHINI. (*Atti della Re Accademia Dei Lincei* [1892], 433.)

Verfasser untersuchte das Brechungsvermögen von festem Phosphor, Phospl in Schwefelkohlenstoff gelöst, Phosphorwasserstoff, Triäthylphosphin, Tetraäth phosphoniumjodid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlor Phosphorsulfochlorid, Phosphortribromid, Phosphordijodid, Phosphortrijodid u leitet aus den gefundenen Werten für jeden einzelnen Fall die Atomrefraktion d Phosphors ab. Er fand, dafs diese Gröfse ziemlich stark variiert, je nach d Elementen, mit welchen der Phosphor verbunden ist. So steigt die Atomrefracti bedeutend vom Chlor zum Jod. Für Phosphorwasserstoff fand er bedeute geringere Werte, als für die Halogenverbindungen von gleichem Typus. Im Tetraäth phosphoniumjodid ist die Molekularrefraktion gröfser, als die Summe der We von Triäthylphosphin und Äthyljodid. Phosphortri- und pentachlorid zeigen, d in manchen Fällen die Verbindungsform die Refraktion nicht wesentlich beeinfluſ Für Phosphoroxychlorid, welches dem gleichen Verbindungstypus angehört, v Phosphorpentachlorid, ist der Refraktionskoeffizient des P ein auffallend niedrig etwa halb so grofs wie für die Chloride und noch kleiner als der des frei Phosphors. *Sertorius.*

Über das Brechungsvermögen des Phosphors. II. Brechungsvermög der Phosphorsäuren und ihrer Natriumsalze, von FILIPPO ZECCHI (*Atti Della Reale Accademia Dei Lincei* [1893], 31.)

Untersucht wurden primäres Natriumphosphat, sekundäres Natriumphosph tertiäres Natriumphosphat, Natriummetaphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriu phosphit, Natriumhypophosphit, Phosphorsäure, Metaphosphorsäure, phosphori Säure, Phosphorigsäureanhydrid und Pyrophosphorsäure. Die aus den gefunden Werten für den Phosphor abgeleiteten Atomrefraktionskoefficienten sind beträchtli niedriger, als die des freien Phosphors. *Sertorius.*

Anorganische Chemie.

Bemerkungen über HINRICHS' kritische Reduktion der Bestimmung von J. S. STAS, von W. SPRING. (*Chem.-Zt.* **17**, 242.)

SPRING verteidigt die klassischen Arbeiten von STAS über die Atomgewic gegenüber den Angriffen HINRICHS', welcher meint, STAS hätte auch die PROUTschen Hypothese entsprechende Zahl für O = 16 finden können, we STAS seine Versuche statt mit 69 bis 133 g ClO_3K mit nur 30 bis 35 g Salzes ausgeführt haben würde. SPRING bemerkt sehr zutreffend, dieser Einw HINRICHS' sei hinfällig, da man nicht ohne weiteres, d. h. ohne experimentell Material die gleichen Variationen in den Bestimmungen bei Anwendung 69 bis 133 g ClO_3K, auf welche HINRICHS hauptsächlich sich stützt, auch Bestimmungen mit nur 30 bis 35 g ClO_3K annehmen dürfe.

F. W. Schmidt.

Über Ausdehnung und Kompressibilität des Wassers, von AMAGAT (*Compt. rend.* **116**. 41—44). *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Darstellung von Kohlenstoff unter hohem Druck, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **116**, 218—224.)

Die Abhandlung verdient ein ganz besonderes Interesse, weil sie die Lösung des Problems der künstlichen Darstellung des Diamanten bringt. — Sättigt man Eisen bei 1100—1200° mit Kohlenstoff, so erhält man beim Erkalten ein Gemisch von Kohlenstoff und Graphit, bei 3000° nur Graphit, und zwar in sehr schönen, spiegelglänzenden Krystallen. Geht die Krystallisation unter hohem Druck vor sich, so führt die Verdichtung des Kohlenstoffs bis zum Diamant. Zur Erzeugung dieses Druckes wurde die Eigenschaft des Gufseisens, sich im Momente des Erstarrens auszudehnen, folgendermafsen verwertet: Gereinigte Zuckerkohle wurde in einem Cylinder von Gufseisen, welcher durch einen aufgeschraubten Deckel aus demselben Material verschlossen war, stark komprimiert. Man schmolz dann im elektrischen Ofen 150—200 g Gufseisen und senkte den Cylinder mit der Kohle schnell in das flüssige Metall ein. Der Tiegel wurde dann sofort aus dem Ofen herausgenommen und in ein Gefäfs mit Wasser gebracht. Man erzielte dadurch die schnelle Bildung einer Kruste von festem Eisen. Wenn dieselbe bis zur Rotglut abgekühlt war, liefs man den Tiegel an der Luft vollständig erkalten. Der Regulus wurde mit Salzsäure behandelt, bis alles Eisen gelöst war. Der Rückstand besteht dann aus etwas Graphit — falls das Erkalten sehr schnell vor sich gegangen war —, ferner einer Kohle von kastanienbrauner Farbe in gewundenen, dünnen Streifen und einer geringen Menge von Kohlenstoff von beträchtlicher Dichte. Um letzteren zu isolieren, wurde die Masse mehrfach mit Königswasser, dann mit kochender Schwefelsäure und Flufssäure behandelt. Der Rückstand wurde durch Dekantieren mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1.8) von den leichteren Kohlenstoffsorten befreit, dann mit Kaliumchlorat und rauchender, möglichst wasserfreier Salpetersäure, schliefslich mit kochender Flufssäure und Schwefelsäure behandelt, gewaschen und getrocknet. Mittelst Bromoform ($D = 2.9$) wurden dann einige sehr kleine Krystallfragmente von gröfserer Dichte isoliert, welche Rubin ritzten und beim Erhitzen auf 1000° im Sauerstoffstrom verschwanden. Dieselben erscheinen bei der mikroskopischen Betrachtung teils schwarz, teils durchsichtig. Die ersteren haben ein specifisches Gewicht von 3 bis 3.5 und entsprechen vollständig der in der Natur vorkommenden Diamantvarietät, welche „Carbonados" genannt werden. Die durchsichtigen Stücke, welche meist noch von schwarzer Kohle umgeben sind, die durch Behandlung mit Kaliumchlorat zu entfernen ist, zeigten — soweit sich das bei der äufserst geringen Menge konstatieren liefs — alle Eigenschaften des natürlichen Diamanten. Verbrennt man die Krystalle im Sauerstoffstrom bei 1050°, so hinterlassen sie eine gelbliche Asche, die häufig die Form des ursprünglichen Krystalls zeigt. Die gleiche Erscheinung konnte Verfasser bei zahlreichen Proben von unreinem natürlichen Diamant beobachten. Die Ausbeute an Diamant war bei einigen Operationen gleich Null, stets aber so gering, dafs die Wägung der durch Verbrennung producierten Kohlensäure nicht ausgeführt werden konnte. — Erhitzte man mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen auf 2000°, und liefs es dann schnell in einem Strom von Leuchtgas erkalten, so erhielt man ebenfalls kleine durchsichtige Krystalle, die den Diamantfragmenten glichen, welche in der sog. „blauen Erde" am Kap vorkommen. — Auch das Silber läfst sich zur Darstellung von Kohlen-

stoff hoher Dichte verwenden, da es, zum lebhaften Sieden erhitzt, eine gewisse Menge Kohlenstoff löst und sich beim Erkalten, wie das Eisen, ausdehnt. Auf diese Weise wurde etwas mehr der schwarzen Varietät, aber kein durchsichtiger Diamant erhalten. Das specifische Gewicht derselben variierte bis zur Höhe von 3.5. Hier konnte auch eine quantitative Verbrennung ausgeführt werden. Enthielt das angewandte Silber etwas Gold, so war der Kohlenstoff mit diesem Metall imprägniert, eine Erscheinung, welche an die Beobachtung von DESCLOIZEAUX über natürliche goldhaltige „Carbonados" erinnert. — Die Untersuchung soll weiter fortgesetzt werden. —

Zu dieser Abhandlung bemerkt BERTHELOT, er habe dieselbe Frage bearbeitet und zunächst versucht, aus kohlenstoffhaltigem, geschmolzenem Eisenphosphoret, welches durch Reduktion von Eisenphosphat mit Rufs erhalten wurde, krystallisierten Kohlenstoff darzustellen, ohne bisher zu einem definitiven Resultat zu kommen. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Darstellung des Diamanten, von C. FRIEDEL. (*Compt. rend.* **116**, 224—226.)

Das vor einiger Zeit entdeckte primäre Vorkommen von Diamant im Meteoreisen von Cañon Diablo legte den Gedanken nahe, dafs bei der Bildung des Minerals neben dem Eisen auch der Schwefel des Muttergesteins eine Rolle gespielt habe, da sich der Kohlenstoff in Troilit eingebettet vorfand. Frühere Beobachtungen berechtigten den Verfasser ferner zu der Annahme, dafs die Bildung des Diamanten bei relativ niedriger Temperatur vor sich gegangen sei. Er liefs deshalb Schwefelkohlenstoff unter Druck bei Rotglut auf Eisen einwirken. Es bildete sich dabei nur amorpher Kohlenstoff, während der Schwefel im Eisen verteilt war. Wurde dagegen Schwefel mit kohlenstoffreichem Gufseisen im geschlossenen Gefäfs auf etwa 500° erhitzt, so blieb nach Entfernung des gebildeten Eisensulfürs und Behandlung des rückständigen Kohlenstoffs mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers, welches Saphir ritzte. Die Bildung von Diamant unter diesen Bedingungen ist danach wahrscheinlich. *Rich. Jos. Meyer.*

Betrachtungen über die Entstehung des Diamanten, von J. WERTH. (*Compt. rend.* **116**, 323—326.)

Verfasser argumentiert folgendermafsen: Der Diamant ist die normale Form des Kohlenstoffs bei einer sehr hohen Temperatur und an sich nur bei einer solchen beständig. Ist diese Temperatur künstlich erreichbar, so kann man auch Diamant aus Kohlenstoff darstellen; derselbe würde sich aber beim Erkalten bei einer bestimmten kritischen Temperatur in Graphit umlagern, ganz ähnlich, wie die β-Modifikation des Eisens sich in die α-Modifikation, wie der weiche Schwefel sich in die oktaedrische Form umlagert. Es giebt aber drei Faktoren, welche geeignet sind, einen Körper in derjenigen Modifikation festzuhalten, in welcher er an sich nur bei hoher Temperatur beständig ist: Druck, schnelles Erkalten und die Gegenwart von Körpern mit kleinerem Atomvolum. Sämtliche bisher beobachteten Thatsachen sprechen dafür, dafs diese Faktoren bei der natürlichen Bildung des Diamanten mitgewirkt haben, d. h. dafs der Kohlenstoff, auf sehr hohe Temperatur erhitzt, plötzlich abgekühlt wurde, und dafs diese Abkühlung unter hohem Druck und bei Gegenwart von Wasserstoff stattgefunden hat.

Rich. Jos. Meyer.

ie Konstitution des Chlorkalks im Lichte der Dissociation dieser Verbindung, von J. Mijers. (*Rec. trav. chim.* **11**. 76—84. Vergl. *diese Zeitschr.* **3**, 186.)
F. W. Schmidt.

ber das phosphorescierende Zinksulfid als photometrische Einheit, von Ch. Henry. (*Compt. rend.* **116**, 98—99.)

Da das Lichtaustrahlungsvermögen des phosphorescierenden Zinksulfids unter len in Frage kommenden Bedingungen konstant bleibt, so eignet sich diese erbindung in hohem Maſse zur photometrischen Grundsubstanz. (Vergl. *diese eitschr.* **3**, 81, Ref.)
Rich. Jos. Meyer.

ersetzung der Alkalialuminate bei Gegenwart von Thonerde. von A. Ditte. (*Compt. rend.* **116**, 183—185.)

Die Abhandlung beschäftigt sich mit der allmählichen Zersetzung neutraler Alkalialuminatlösungen im geschlossenen Gefäſs. Der Mechanismus und das Ziel der hierbei stattfindenden Reaktion wird bedingt durch den Gleichgewichtszustand des Systems folgender Komponenten: 1. der aus der Zersetzung hervorgehenden Kalilauge, 2. der entsprechenden Menge Thonerdehydrat, welches in diesem Falle die krystallisierte Verbindung $Al_2O_3.3H_2O$ ist, die teils in der Kalilauge gelöst bleibt, theils 3. sich in Krystallen abscheidet, 4. dem noch nicht zersetzten Aluminat. Die Reaktion ist beendet, wenn die Menge der gelöst bleibenden Thonerde genau der Löslichkeit des Hydrates $Al_2O_3.3H_2O$ in der aus der Zersetzung hervorgehenden verdünnten Kalilösung entspricht.
Rich. Jos. Meyer.

Über einige Kupfergegenstände von sehr hohem Alter aus den Ausgrabungen des Herrn von Sarzec in Chaldäa von Berthelot. (*Compt. rend.* **116**, 161—163.)

Die Analyse einer chaldäischen Votivfigur aus dem vierten Jahrtausend vor Christo bestätigt im Zusammenhange mit den früheren Analysen chaldäischer und ägyptischer Altertümer die Annahme des Verfassers, daſs es vor der Bronzezeit in den Centren der ältesten Civilisation eine Epoche gegeben hat, in welcher Kunstgegenstände aus reinem Kupfer hergestellt wurden, da Zinn und folgedessen Bronze noch unbekannt waren. (Vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6] 508.)
Rich. Jos. Meyer.

ber das Atomgewicht des Palladiums, von Joly und Leidié. (*Compt. rend.* **116**, 146—148.)

Durch Elektrolyse der wässerigen Lösung des bei 100° im Vacuum getrockneten Doppelsalzes $PdCl_2.2KCl$ wurde für das Atomgewicht des Palladiums als ttel aus vier Bestimmungen die Zahl 105,438 (O = 15,96) gefunden. Dasselbe mt mit der von Bailey und Thornton (*Journ. chem. soc.* **62**, 748) aus der lyse des Palladaminchlorürs abgeleiteten 105,459 fast überein. Die Reduktion Doppelsalzes im Wasserstoffstrom ergab die Zahl 105,665; Verfasser halten die elektrolytische Methode für genauer.
Rich. Jos. Meyer.

r ein saures Kaliumplatonitrit, von M. Vèzes. (*Compt. rend.* **116**, 99—102.)

Wurde eine koncentrierte, heiſse Lösung von Kaliumplatonitrit mit ver-r Schwefelsäure versetzt, so krystallisierten beim Erkalten rote nadelförmige lle der Zusammensetzung $Pt_2O(NO_2)_6K_2H_4+3H_2O$; es ist das saure Kalium-ier hypothetischen sechsbasischen Säure $Pt_2O(NO_2)_6H_6$, welche in der von

NILSON (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 934) dargestellten Säure $Pt_2O(NO_2)_6H_4 + 2H_2O$ ein Analogon findet. (Vergl. *diese Zeitschr.* **2**, Ref. S. 272.)

Rich. Jos. Meyer.

Elektrometrische Studie über das saure Kaliumtriplatohexanitrit, von M. VÈZES. (*Compt. rend.* **116**, 185—188.)

Für obiges Salz war vom Verfasser auf chemischem Wege die Zusammensetzung $Pt_3O(NO_2)_6K_2H_4$ ermittelt worden. (*Diese. Zeitschr.* **3**, 477.) Das Studium der elektrischen Leitfähigkeit des Salzes in wässeriger Lösung führte zur Bestätigung der Formel. *Rich. Jos. Meyer.*

Analytische und angewandte Chemie.

Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter und Salpetergemischen durch Reduktion der Salpetersäure, von TH. F. SCHMIDT. (*Chem.-Zt.* **17**, 173.)

Der Verfasser reduciert die Salpetersäure in Eisessig-Lösung mit einem Gemisch gleicher Teile Zinkstaub und Ferr. pulv. *F. W. Schmidt.*

Über Darstellung der Überchlorsäure und Kalibestimmung mittels Überchlorsäure bei Gegenwart von schwer und nichtflüchtigen Säuren, von R. CASPARI. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 68—74.)

Verfasser giebt eine einfache und billige Darstellungsmethode der Überchlorsäure, beruhend auf der Zersetzung von dem durch Schmelzen von chlorsaurem Kali erhaltenen überchlorsauren Salze mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure an und weist durch ein gröſseres experimentelles Material nach, daſs die von WENSE (vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 391) angegebene Kalibestimmung als Perchlorat genaue Resultate ergiebt und in vielen Fällen vor den bisher angewendeten Methoden den Vorzug verdient. *Rosenheim.*

Zur Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit und Chlorat, von M. ROSENBAUM. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 80.)

In einer Probe der bei der Chloratfabrikation sich ergebenden Lösungen, die Chlorid, Chlorat und Hypochlorit enthalten, wird nach Überführung des Hypochlorits in Chlorat durch Kochen der Gesamtchloratgehalt durch Eisenoxydullösung und Permanganat bestimmt; in einer zweiten Probe wird das Chlorid durch neutrale Silbernitratlösung und in einer dritten das Hypochlorid durch arsenige Säure und Jodlösung titriert. *Rosenheim.*

Über die Darstellung von Chlor mittelst Braunstein und Salpetersäure, von G. LUNGE und C. PRET. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 99—106.)

Verfasser untersuchen die Verwendbarkeit des SCHLÖSINGschen Verfahrens zur Chlorgewinnung, welches bezweckt, nach der Gleichung

$$MnO_2 + 2HCl + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2Cl$$

den ganzen Chlorgehalt der Salzsäure zu verwerten und dann Mangandioxyd und Salpetersäure nach den Gleichungen

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

$$2NO_2 + O + H_2O = 2HNO_3$$ zu regenerieren.

Sie finden, daſs der Prozeſs nicht nach der Theorie verläuft, und daſs ein Verlust von 10—16% Salpetersäure seine Verwendung in der Technik behindert.

Rosenheim.

Über die Reinigung von arsenhaltigem Zink, von H. LESCOEUR. (*Compt. rend.* **116**, 58—60.)

Das Zink des Handels, welches zu toxikologischen Untersuchungen benutzt werden soll, wird von Arsen, Antimon, Schwefel und Phosphor am besten in der Weise befreit, daſs man das Metall zuerst mit Salpeter, dann, um das Arsen vollständig zu entfernen, noch mit Chlorzink schmilzt: $3ZnCl_2 + 2As = 2AsCl_3 + 3Zn$.

Rich. Jos. Meyer.

Über elektrochemische Versuche, von F. OETTEL. (*Chem.-Zt.* **17**, 173.)

Über einen guſseisernen Rührkessel für gröſsere Laboratoriumsversuche, von E. SAUER. (*Chem.-Zt.* **17**, 284.) *F. W. Schmidt.*

Eine Schüttelvorrichtung zur Extraction von Superphosphaten, von A. KELLER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 67—68.)

Neue Gasentwicklungsapparate, von GREINER und FRIEDRICHS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 106.) *Rosenheim.*

Ein neuer Apparat zur Destillation bei vermindertem Druck, von Dr. LUIGI GAZINO. (*Annali di Chimica e di Farmacologia* **17**, 20.)

Da die dem gleichen Zweck dienenden Apparate von L. MEYER, W. H. PERKIN, GODEFROY und anderen etwas kompliziert sind, hat Verfasser einen sehr einfachen, mit geringen Hülfsmitteln darstellbaren Apparat konstruiert, der seit zwei Jahren mit gutem Erfolge im chemisch-pharmaceutischen Laboratorium zu Turin in Gebrauch ist und sich dort gut bewährt hat. Figur siehe im Original.

Sertorius.

Apparate zur Gewinnung gelöster Gase aus Wasser, von G. J. W. BREMER. (*Rec. trav. chim.* **11**, 278—283.) Vergl. HOPPE-SEYLER, *diese Zeitschr.* **3**, 239. Ref.

Flasche zum leichten Schöpfen von Wasser in einer bestimmten Tiefe, von G. J. W. BREMER. (*Rec. trav. chim.* **11**, 284—285.)

F. W. Schmidt.

Über eine Änderung in der Konstruktion von Flaschen zur Sammlung von Wasserproben aus groſsen Tiefen, von J. THOULET. (*Compt. rend.* **116**, 334—337.) [Auszug.] *Rich. Jos. Meyer.*

Über das Vorhandensein von anderen Schwefelverbindungen als Natriummonosulfid in den Mineralwässern von Barèges, von NICOLAS. (*Journ. Pharm. Chim.* **27**, 128—132.)

NICOLAS konnte in den Wässern von Barèges auch Natriumpolysulfide nachweisen. *F. W. Schmidt.*

Über die Untersuchung von Knochenmehl, Fleischmehl und ähnlichen phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Düngemitteln, von W. HESS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 74—79.)

Die Kryolitverarbeitung in der Eresundschen Fabrik in Kopenhagen. (*Berg- u. Hüttenmänn. Zeit.* **52**, 69—71.) *Rosenheim.*

Über ein neues Lötverfahren für Aluminium und verschiedene andere Metalle, von J. NOVEL. [Auszug.] (*Compt. rend.* **116**, 256—257.)

Rich. Jos. Meyer.

Die elektrolytische Raffination des Kupfers nach dem Proceſs THOFEHRN, von C. A. HERING. (*Berg- u. Hüttenmänn. Zeit* **52**, 53—56.)

Über direkte Stahlprocesse in Nordamerika, von E. DE BILLY. (*Berg- u. Hüttenmänn. Zeit.* **52**, 56—58.) *Rosenheim.*

Über die Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl, von A. CARNOT. (*Compt. rend.* **116**, 106—108.)

Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode unterscheidet sich von den bekannten Methoden im wesentlichen nur dadurch, daſs 1. die Abscheidung des Siliciums mit koncentrierter Schwefelsäure vorgenommen wird, 2. die Zerstörung der organischen Substanzen mit Chromsäure erfolgt, und daſs schlieſslich 3. der Phosphor nicht als pyrophosphorsaure Magnesia, sondern als phosphormolybdänsaures Ammon zur Wägung kommt, welches nach zweimaliger Fällung bei Einhaltung gleicher Bedingungen die konstante Zusammensetzung $P_2O_5.24MoO_3.3NH_4O.3H_2O$ hat. *Rich. Jos. Meyer.*

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles. Die Phosphorbestimmung, von L. SCHNEIDER. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 15—17.)

Kurze Angaben über die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänmischung. Ungenügende Resultate in der Analyse des Stahles liegen meistens an der nicht vollständigen Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure. Verfasser empfiehlt, dieselbe statt durch das zeitraubende Abrauchen der Salpetersäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat herbeizuführen.

(Vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 257, 474.) *Rosenheim.*

Mineralogie und Krystallographie.

Der Kämmererit (Rhodochrom) von Tampadel bei Schweidnitz in Schlesien, von B. KOSMAN. (*Berg- u. Hüttenmänn. Zeit.* (1892), 453—455.)

Verfasser erörtert die Entstehungsweise des Kämmererit von Tampadel als eines sekundären Produktes, entstanden durch Auslaugen des Muttergesteins, eines an Magnesia und Kieselsäure reichen Chromeisensteins. Die Konstitution des Minerals findet ihren besten Ausdruck in der Formel

$$\begin{matrix} 3MgSiO_3 \\ | \\ (Mg(OH)_2)_2Al_2(OH)_4, \end{matrix}$$

welche die Stellung des Kämmererits als eines zur Serpentingruppe zugehörigen Minerals begründet. *Rosenheim.*

Beitrag zur Kenntnis des Phosphates von Florida, von H. J. BUISMAN und A. R. VON LINGE. (*Rec. trav. chim.* **2**, 286—289.)

Die gefundenen Mengen P_2O_5 entsprechen einem Gehalt von 70.92%, 79.98%, 76.37%, 77.64%, $(PO_4)_2Ca_3$; ferner enthält das Phosphat ca. 3% Eisen und 0.058% Jod. *F. W. Schmidt.*

Nickelvorkommen und Nickelproduktion, von J. H. L. VOGT. (*Berg- u. Hüttenmänn. Zeit.* [1893] 13—15.) *Rosenheim.*

Über das Vorhandensein von Magnetit in gewissen Mineralien und Felsen, von A. LIVERSIDGE. (*Chem. News* **66**, 283—284.) *F. W. Schmidt.*

Über in Felsen und Mineralien vorkommende magnetische Elemente, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News* **66**, 308.)

PHIPSON fand magnetische Pyrite in einigen ungarischen Syeniten. *F. W. Schmidt.*

Cupro-Jodargyrit, ein neues Mineral, von H. SCHULZE. (*Chem.-Zt.* **16**, 1952—1953.)

Das in Chile aufgefundene Mineral besitzt die Zusammensetzung CuJ.AgJ. *F. W. Schmidt.*

er einen vanadinhaltigen Lignit aus Argentinien und die Analyse seiner Asche, von J. J. J. Kyle. (*Chem. News* **66**, 211.)

F. W. Schmidt.

a neues Krystallgoniometer, von S. Czapski. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* **13**, 1—5.) *Hofmann.*

er Graphitoid, von W. Luzi. (*Berg- u. Hüttenmänn. Zeit.* [1893] 11—13.)

Chemische Untersuchung des von A. Sauer (*Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges.* , 441) charakterisierten kohligen Minerals. Verfasser weist die Beziehungen s Minerals zu dem von A. Inostranzeff (*Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. läont.* 1, 97) beschriebenen Schungit nach und schlägt vor, den Namen Graphi- allen über 95% Kohlenstoff, ferner Sauerstoff und Wasserstoff enthaltenden neralien beizulegen. *Rosenheim.*

er das Vorkommen von Diamant in dem Meteoreisen von Cañon Diablo, von C. Friedel. (*Compt. rend.* **115**, 1037—1041.)

In der dem Verfasser zur Verfügung gestellten Meteoritprobe wurde das rhandensein von Diamant, welches Mallard (*Compt. rend.* **114**, 812) bereits ttelst Härtebestimmung erkannt hatte, auf chemischem Wege bestätigt. Der arakter des vorgefundenen Diamantpulvers läfst keinen Zweifel darüber, dafs s Mineral sich thatsächlich in oder mit dem Meteoreisen gebildet hat. Es ist es das erste Mal, dafs man Diamant in einer Gangart findet, die man wirklich r das Muttergestein desselben halten darf. *Rich. Jos. Meyer.*

ber das Vorkommen von Graphit, Carbonado und mikroskopischen Diamanten in der „blauen Erde" vom Kap, von H. Moissan. (*Compt. rend.* 116, 292—295.)

Verfasser erkannte in der vom Kap der guten Hoffnung stammenden diamant-hrenden Serpentinerde nach Entfernung der mineralischen Bestandteile durch chwefelsäure, Königswasser und Flufssäure mehrere Graphitarten. Nach der ydation derselben mit Kaliumchlorat und rauchender Schwefelsäure blieb ein kstand, dessen specifisch schwererer Teil zahlreiche mikroskopische Diamanten. wie die „Boort" und „Carbonado" genannten Varietäten desselben enthielt. Dieselben Kohlenstoffarten erhielt Verfasser bei der Behandlung von Kohlen-ffeisen unter hohem Druck. S. oben. *Rich. Jos. Meyer.*

Bücherschau.

epetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medicin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich, bearbeitet von Prof. Dr. Carl Arnold. Fünfte verbesserte und ergänzte Auflage. Verlag von Leopold Voss, Hamburg-Leipzig.

Das am Ende des Jahres 1884 zum erstenmal herausgegebene kurze Lehrbuch von Arnold erscheint jetzt in fünfter Auflage, was an sich schon ein trefflicher Beweis für die vorzüglichen Eigenschaften dieses kleinen Kompendiums ist. Das Arnoldsche *Repetitorium der Chemie* eignet sich ohne Zweifel im besonderen r Mediziner und Pharmaceuten, welche durch einleitende Vorlesungen über sperimentalchemie in die Chemie eingeführt werden, in ausgezeichneter Weise.

Krüfs.



Sachregister.

Herausgegeben von C. Friedheim, Berlin.

R = Referat, C = Citat.

A.

D.

F.

G.

H.

I.

J.

L.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R = Referat, C = Citat.

J.

L.

Q.

R.

T.

U.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,
F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,
J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,
W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,
G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, F. Mauro-Neapel,
D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London,
L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London,
K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London,
Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss
in München.

Vierter Band.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1893.



Inhaltsverzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Referate.

Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle.

Von

O. Pettersson.

Mit einer Figur im Text.

Seit einigen Jahren bin ich im Verein mit mehreren Assistenten und Laboranten an dem Laboratorium unserer Hochschule mit Untersuchungen über die seltenen Erdmetalle beschäftigt gewesen. Die leitende Idee bei dieser Arbeit war folgende:

Die allgemeine Erfahrung auf diesem Gebiet hat zur Genüge gezeigt, dafs man durch rein chemische Reaktionen, welche in wässeriger Lösung stattfinden, auch mit unendlicher Mühe durch systematisch ausgeführte Fraktionierungen keine absolute, sondern nur mehr oder weniger approximative Trennungen bewirkt, wobei das brauchbare Material unter den Händen des Experimentators allmählich schwindet, weil das meiste sich bei dem Fraktionieren in den sogenannten mittleren, d. h. unreinen Fraktionen ansammelt, während das sogenannte reinste Material der extremen Fraktionen, welches einzig und allein für das Studium der Eigenschaften der seltenen Elemente und ihrer Verbindungen benutzt werden kann, sich auf minimale Gewichtsmengen reduziert, welche schliefslich zu den Konstantbestimmungen angewandt werden müssen, ohne die von der Wissenschaft sonst geforderte Qualifikation, nämlich das Kriterium völliger Reinheit zu besitzen. Nach meinem Erachten hat man auf diesem Gebiete bisher zu wenig die Tragweite von rein physikalischen Methoden und Operationen, wie z. B. Destillation, Elektrolyse u. s. w., geprüft, welche mit wasserfreiem Material, wenn möglich mit den Elementen selbst, ausgeführt werden können.

Der erste Zweck unserer Arbeit war deshalb, eine Methode zu finden zur bequemen Darstellung von wasserfreien Chloriden aus dem Rohmaterial der seltenen Erden und zur Fraktionierung derselben durch Destillation. In zweiter Linie sollte dann der Versuch gemacht werden, aus diesen Chloriden die metallischen Elemente auszu-

scheiden und durch die Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften zu trennen. Es läfst sich nämlich mit grofser Wahrscheinlichkeit voraussehen, dafs von der grofsen Anzahl von verschiedenen Metallen, welche in diesen Erden vorhanden sind, gewisse Elemente ein gröfseres Atomvolum, mehr ausgeprägte positive Natur, leichtere Schmelzbarkeit und gröfsere Flüchtigkeit besitzen müssen als die übrigen, und es ist daher wahrscheinlich, dafs, wenn einmal eine wirklich praktische Methode zur Darstellung hinreichender Mengen von Metallen aus den seltenen Oxyden oder Chloriden vorliegt, die Trennung der Komponenten dieses Kollektivelementes ganz anderer Aussichten haben wird, als jetzt.

Ich beschränke mich in dieser Mitteilung darauf, die Methode zu beschreiben, welche ich zu der Darstellung und Destillation von Chloriden aus dem seltenen Erdmaterial ausgearbeitet habe, und einige von den damit erhaltenen Resultaten vorläufig mitzuteilen. Gern hätte ich damit eine Zeit gewartet, allein die rege Arbeit, welche in letzter Zeit in anderen Laboratorien diesem Gegenstande zugewandt wird, macht es zur Pflicht, eine Arbeitsmethode, welche vollständig ausgearbeitet ist und sich als leistungsfähig erwiesen hat, bekannt zu machen.

Unser Material an seltenen Erden stammt aus Xenotim von dem nunmehr erschöpften Fundort bei Narestö und aus Monacit von Arendal.

Aus diesen Phosphaten haben wir auf Wegen, welche hier unerwähnt bleiben mögen, ein Kollektivoxyd, der Gadolinitgruppe angehörend, von dem Atomgewicht

$$\overset{III}{R} = 105.9$$

bereitet (aus Xenotim) und ein anderes Oxyd, dem Ceritmetalle angehörig, aus dem Monacit erhalten, woraus nach MOSANDERS Methode das Ceroxyd möglichst entfernt wurde. Reines Cerbioxyd von CLEVES Bereitung stand auch zu meiner Verfügung.

Aufserdem habe ich die Methode geprüft auf ein approximativ gereinigtes Yttriumoxyd von dem Atomgewicht

$$\overset{III}{R} = 90.8 \text{ (NILSONS Bestimmung.)}$$

welches ich von einer früheren gemeinsamen Arbeit mit NILSON übrig hatte, und auf ein holmiumreiches Oxyd von

$$R = 165.1,$$

welches Professor CLEVE mir gütigst überliefs.

Da es mir in allen Fällen gelang, aus so verschiedenartigen Oxyden wasserfreie Chloride von neutraler Zusammensetzung dar-

tellen, glaube ich, die folgende Methode als eine generelle auf m Gebiet der seltenen Erden bezeichnen zu können.

Das Verfahren besteht darin, Oxyde der seltenen Erdmetalle einer Kohlenröhre durch trocknes Chlorwasserstoffgas zu zerlegen.

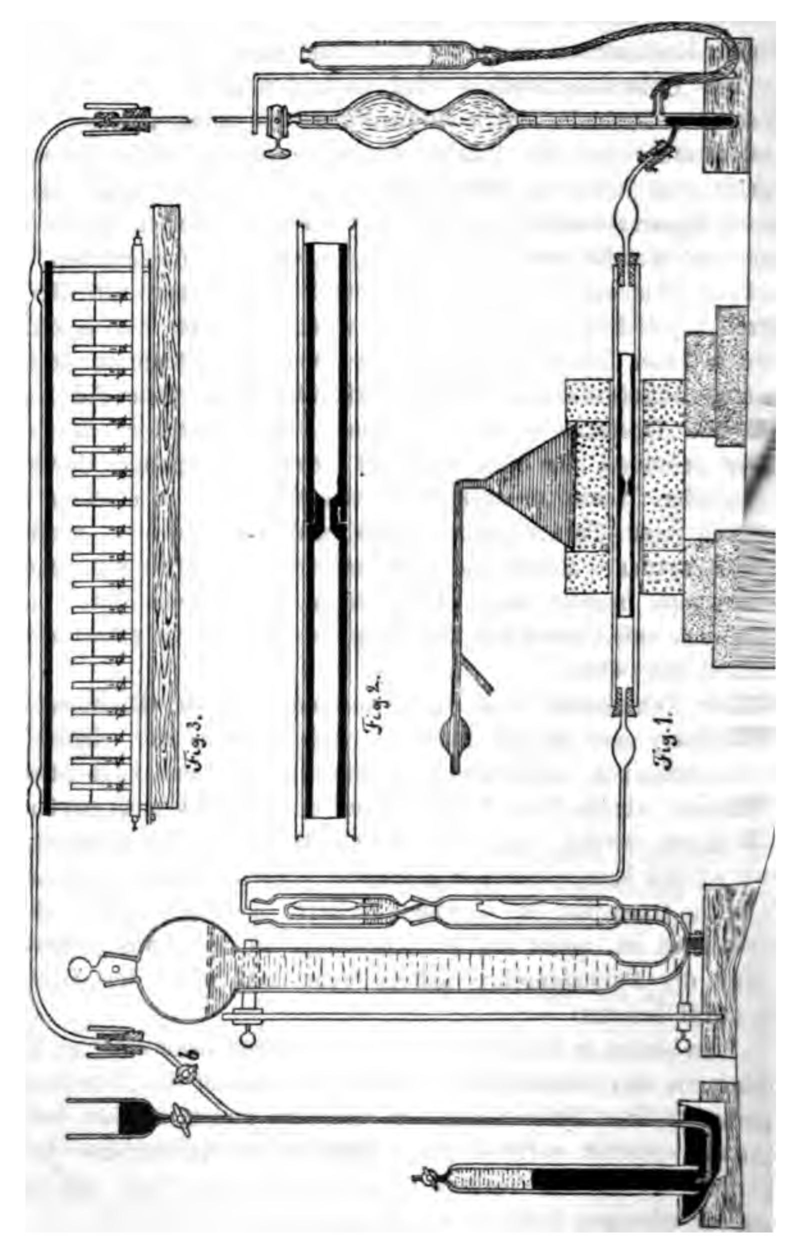
Das Chlorwasserstoffgas wird nach der zuerst von DAVY angegebenen Methode durch Einwirkung von konzentrierter reiner Schwefelsäure auf ein Stück Salmiak in einem Gasentwickelungsapparat (von NORBLAD) dargestellt. NILSON und ich haben vielfach diesen Apparat benutzt, um durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf Metalle, wie Be, In, Al, G, Fe, Chloride darzustellen. Das trockene Chlorwasserstoffgas wird durch eine Röhre von Berliner Porzellan geleitet, worin eine Quantität von 6 bis 8 g geglühtem Oxyd in einer Röhre von Kohle bis zum Weifsglühen in dem bekannten SCHLÖSINGschen Gebläseofen erhitzt wird, siehe Fig. 1. Da solch eine Operation 6 bis 8 Stunden dauert, habe ich es zweckmäfsig gefunden, die SCHLÖSINGsche Kompressionspumpe durch ein sehr grofses Wassertrommelgebläse von MUENEKE zu ersetzen. Das Erhitzen der Porzellanröhre mufs natürlich äufserst vorsichtig geleitet werden. Röhre und Ofen müssen vorgewärmt sein, ehe das Gebläsefeuer benutzt wird. Etwa 25% der Porzellanröhren lassen sich (wenn aufserordentlich vorsichtig vorgewärmt) zu einem zweiten Versuch anwenden.

Die Kohlenröhre wird durch Ausbohren an der Drehbank (mit Stahlbohrer) aus dicken massiven Kohlenstäben der elektrischen Bogenlichtlampen erhalten. Die Röhre besteht aus zwei Stücken, so geformt, wie die Figur 2 zeigt. Das vordere Stück mufs gewöhnlich zerschlagen werden, um das sublimierte Chlorid zu erhalten; das hintere Stück kann wiederholt gebraucht werden, obgleich es natürlich bei jeder Operation an Gewicht verliert. Da volle Weifsglühhitze anzuwenden ist, bleibt der Kohlencylinder an der etwas geflossenen Glasur der Porzellanröhre haften, wenn man nicht den folgenden Kunstgriff benutzt:

Man bindet an einigen Stellen einen dünnen baumwollenen Faden einfach um den Kohlencylinder, bevor man ihn in die Porzellanröhre einschiebt. Der kleine Kohlenrest von dem Faden, welcher bei dem Erhitzen entsteht, verhindert das Anliegen der Kohlenröhre, so dafs sie nach beendigtem Versuch leicht durch einen Stofs mit einem massiven eisernen Stab herauszubringen ist.

Die entweichenden Gase werden über Wasser in einem Nitrometer von LUHME, welcher 500 ccm fafst, aufgesammelt, gemessen und

eventuell analysiert. Die Reaktion zwischen Oxyd, Chlorwasserst[illegible]
und Kohle fängt erst bei lebhafter Rotglut an. Man kann desha[illegible]



alle Feuchtigkeit und Luft durch trockenen Chlorwasserstoff aus d[illegible]
Kohle und dem Oxyd bei hoher Temperatur austreiben, so dafs d[illegible]

Chlorwasserstoff ohne Rest vom Wasser absorbiert wird. Steigert man dann die Temperatur, so wird der Chlorwasserstoff vollständig zersetzt, und ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd sammelt sich in dem Nitrometer, während die Chloride in dem vorderen Teil der Kohlenröhre sich absetzen.

Die Reaktion verläuft so, als wenn sich der Chlorwasserstoff dissoziiert und das entstandene Chlorgas mit Kohle und Metalloxyd flüchtiges Chlorid und Kohlenoxyd gebildet hätte (die bekannte OERSTEDsche Reaktion)

$$R_2O_3 + 6HCl + 3C = 2RCl_3 + 3CO + 3H_2.$$

Soviel ist gewifs, dafs die Reduktion der Oxyde durch die Kohle und nicht durch den Chlorwasserstoff allein bewirkt wird. Denn als ich 2.554 g Erde aus Xenotim in einem Platincylinder im HCl-Strome zur Weifsglut erhitzte, erhielt ich nur etwa 1 ccm Gas, und das Oxyd hatte sich nur insofern verändert, dafs es die gelbliche Farbe verloren (durch Reduktion des färbenden Terbinoxydes) und eine weifse Farbe mit einem schwachen Stich ins rosenrote (von Er_2O_3) angenommen hatte. Es ist jedoch auffallend, dafs das Oxyd gar nicht innig mit Kohle vermengt sein mufs, sondern dafs der Kohlenstoff der Röhrenwand, worauf die glühende Erde liegt, reduzierend einwirkt, und zwar in dem Grade, dafs bei Weifsglut kein Chlorwasserstoffgas unzersetzt durch die Röhre passiert. Die Gasentwicklung ist äufserst regelmäfsig, im Anfang etwa 500 ccm in 7 bis 8 Minuten, später langsamer und da das Oxyd vorher gewogen ist und die Gasmenge in dem Nitrometer gemessen wird, ist es möglich, den Versuch vollkommen quantitativ auszuführen und zu jeder beliebigen Zeit das Fortschreiten der Umsetzung zu beurteilen.

Ich habe eine Methode zur gasometrischen Analyse dieser Gase hauptsächlich nach dem Muster der FRANKLANDschen Wasseranalyse angewandt, welche durch Fig. 3. der Zeichnung verdeutlicht wird.

Das Nitrometer wird durch die bekannte FRANKLANDsche Anordnung luftdicht mit einer glühend gehaltenen Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd verbunden, welche andererseits mit einer Sprengelpumpe kommuniziert. Mit Hülfe der Quecksilberpumpe wird zuerst die Verbrennungsröhre (welche eng und dickwandig sein mufs) luftleer gemacht. Dann wird der Hahn *b* geschlossen und *a* geöffnet, wodurch ein Teil der Gase aus dem Nitrometer in das Verbrennungsrohr eintritt und dort der Einwirkung des glühenden Kupferoxyds während einiger Minuten ausgesetzt wird. Der Hahn *a* wird dabei verschlossen gehalten. Nachher öffnet man *b* und „sprengelt“

die Gase aus der Verbrennungsröhre hinüber in das Mefsrohr (siehe Fig. 3.), wo das Volumen bestimmt und die Kohlensäure in üblicher Weise absorbiert wird. Die Verbrennung der Gase geschieht gleich beim Eintritt in das Rohr schon durch die erste Schicht de Kupferoxyds, welches dadurch zu Metall reduziert wird. Der übrige Teil des Oxydes in der Verbrennungsröhre ist ganz unverändert. Die evakuierte Verbrennungsröhre wird so deformiert, dafs sie sich nicht zum zweitenmal anwenden läfst.

Das Volum der Gase wird in gewissen Fällen gröfser gefunden, als der Umsetzungsformel entspricht. So ist es immer der Fall beim Ausglühen im HCl-Strom von Xenotimerden. Die Gasanalyse hat gezeigt, dafs neben den brennbaren Gasen (H_2 und CO) eine gewisse Menge von nicht brennbarem Gas vorhanden ist. Am Ende der Operation tritt eine Dissoziation des HCl ein, welches sich dadurch ankündigt, dafs das Quecksilber in dem Apparat etwas angegriffen und der prozentische Gehalt von CO in dem Gasgemisch kleiner gefunden wird. In den ersten und mittleren Fraktionen des Gasgemisches (jede Fraktion 500 ccm) wurde z. B. bestimmt:

2. Fraktion	47.41%	CO (Volum)	
4. „	46.05%	„	und in den letzten
11. „	40.12%	„	
12. „	40.76%	„ (letzte Fraktion).	

Eine andere Ursache, welche zur Vergröfserung des Gasvolums mitwirkt, ist, dafs das Porzellanrohr etwas angegriffen wird. Man findet in der vorderen Mündung derselben einen weifsen Anflug von $AlCl_3$, und wenn man das Gas in Wasser einleitet, scheiden sich am Schlusse der Operation, wenn die Erden zersetzt sind, einige Flocken von Kieselsäurehydrat aus.

Bei dem Öffnen der Röhre findet man in dem vorderen Teile der Kohlenröhre die Hauptmasse des Materials als überdestilliertes neutrales Chlorid, bestehend entweder aus einer geschmolzenen grofsblätterigen, glänzend krystallinischen Masse, oder aus amorphem Pulver. Beides ist neutrales Chlorid, welches in diesen zwei Formen auftreten kann. Das krystallinische Chlorid raucht nicht an der Luft beim Herausnehmen, zieht aber allmählich Feuchtigkeit auf und zerfliefst. Es löst sich entweder mit Wärmeentwicklung (Xenotimchloride), oder ohne merkliche Wärmetönung (Monacitchloride) in Wasser.

Das Chlorid von annähernd reinem Yttrium-Material war ein weifses Pulver, oder bildete eine weifse, seideglänzende, grofsblätterig-

krystallinische Schmelze. Die Chloride von Xenotimmaterial und Holmiumerde sind gelblich grau, diejenigen von Monacitmaterial grauweifs oder ziegelrot.

Glühendes Ceriumbioxyd zersetzt anfangs den Chlorwasserstoff sehr energisch, nachher sehr langsam und giebt ein weifses, geschmolzenes und pulveriges Chlorid.

Unter der Gruppe der Gadolinitmetalle scheint Yttrium, unter den Ceritmetallen das Didym (oder vielleicht Nd, ziegelrotes Chlorid) das leichtflüchtigste Chlorid zu bilden. Diese scheinen im allgemeinen schwerflüchtiger als jene zu sein; alle sind erst bei Glühhitze flüchtig und bilden dadurch einen Gegensatz zu den Chloriden von Al und den Elementen der unpaaren Reihe der III. Gruppe.

Das bei der Darstellung erhaltene überdestillierte Produkt ist also im allgemeinen ein Kollektivchlorid, das hauptsächlich dieselben Komponenten wie das Rohmaterial enthält. Eine Lösung in Wasser eines solchen Mischchlorides zeigt Absorptionsstreifen, wenn die Lösung der ursprünglichen Erde solche enthielt.

In den Chloriden von Xenotim- und Holmiummaterial wurden einige Prozente von Chloralkalien, insbesonders von LiCl, gefunden (weshalb die Chlorbestimmung immer einen kleinen Überschufs giebt).

Sämtliche Chloride, die ich dargestellt habe, sind von neutraler Zusammensetzung, wie die folgenden Analysen zeigen:

A. Yttriumchlorid, seideglänzend, weifs, grofsblättrig, xx-isch. Atomgewicht R = 91.6 (Pettersson).

Metall (R)	= 43.21 %	$\frac{43.21}{91.6} = 0.471 = 1.000$
Chlor	= 51.45 %	$\frac{51.45}{35.5} = 1.449 = 3.076$
Verlust (Alk. Chloride)	= 5.34 %	
	100.00	

B. Holmiumchlorid.
Atomgewicht R = 164.2 (Pettersson) [Analyse von Dr. Tillberg].

Metall (R)	= 57.26 %	$\frac{57.26}{164.2} = 0.348 = 1.000$
Chlor	= 36.74 %	$\frac{36.74}{35.5} = 1.035 = 2.973$
Verlust	= 6.00 %	
	100.00	

Als die Lösung nach dem Ausfällen des Hydrats durch Ammoniak eingedampft und gelinde geglüht wurde, restierte 0.01564 g, welches vor dem Spektroskop die Linien von Li stark, Na und Ca

sehr schwach zeigte. Da 0.01564 g gerade 6.7 % von der zur Analyse angewandten Chloridmenge = 0.23076 g ausmacht, ist der Verlust in der Analyse erklärt.

C. Chlorid aus Xenotimmaterial, gelblich, grofsblättrig, kristallinisch. Atomgewicht R = 106.81 (GUINCHARD), R = 106.90 (PETTERSSON) [Analyse von Herrn GUINCHARD].

$$\text{Metall (R)} = 49.22\,\% \quad \frac{49.22}{106.9} = 0.460 = 1.000$$

$$\text{Chlor} = 49.36\,\% \quad \frac{49.36}{35.5} = 1.390 = 3.020$$

$$\text{Verlust} = 1.42\,\%$$

$$100.00.$$

D. Cerium-Chlorid aus reinem Material (CeO_2 von CLEVE). Atomgewicht $\overset{\text{III}}{R} = 140$. (Analyse von Dr. TILLBERG.)

$$\text{Metall (R)} = 55.85\,\% \quad \frac{55.85}{140} = 0.399 = 1.000$$

$$\text{Chlor} = 43.25\,\% \quad \frac{43.25}{35.5} = 1.218 = 3.040$$

$$\text{Verlust} = 0.90\,\%$$

$$100.00.$$

Alle Chloride, welche ich nach dieser Methode aus reinen oder unreinen seltenen Erdoxyden dargestellt und im Chlorwasserstoffstrom überdestilliert erhalten habe, waren also von neutraler Zusammensetzung.[1]

Auf dem hinteren Teile der Kohlenröhre blieben dagegen Produkte von verschiedener Zusammensetzung zurück, teils Oxychloride, teils Oxyde, welche gewöhnlich als feines Netzwerk von feuerfesten, weifsen Erden restierten, oft von beträchtlich abweichendem Atomgewicht, bisweilen sehr schwierig durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure aufzulösen. Die Quantitäten von solchen Oxyden, die ich erhalten, sind aber gering, und die Darstellung von gröfseren Mengen bietet besondere Schwierigkeit. Sehr oft restiert nämlich das Oxyd nicht in der Form von einem feinen Skelett. Wenn das gebildete Chlorid vor dem Überdestillieren in die Poren der Kohlenröhre eingedrungen ist, bleibt auch das Oxyd darin sitzen und geht verloren, da es nicht davon zu trennen ist. Die Resultate meiner Atomgewichtsbestimmungen an diesem

[1] Es wird also künftighin keine Schwierigkeit darbieten, sobald ein Material erhalten wird, was sich wirklich zu Konstantbestimmungen eignet, daraus neutrales Chlorid darzustellen und die Molekulargröfse desselben zu bestimmen.

wünsche ich deshalb in einer künftigen Mitteilung zu be-
, wo auch die Resultate der Reduktionsversuche von den
n mit Natrium in eisernen Autoklaven erwähnt werden

[ärz 1893. *Stockholms Högskolas Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1893.

Über die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle.

Von

CLEMENS WINKLER.

Seit mehr denn dreifsig Jahren harrt die Frage, ob die Atomgewichte des Nickels und des Kobalts gleich grofs zu setzen sind, oder ob und um welchen Betrag sie voneinander abweichen, der Entscheidung. Die im Jahre 1826 ausgeführten Bestimmungen ROTHOFFS[1] hatten für beide Metalle nahezu denselben Wert ergeben. aber diese lange Zeit hindurch unbeanstandet gebliebene Gleichheit wurde zweifelhaft, als R. SCHNEIDER[2] bei der in den Jahren 1857 und 1859 vorgenommenen Analyse der Oxalate zu dem Ergebnis gelangte, dafs das Atomgewicht des Kobalts um etwa zwei Einheiten gröfser sei, als dasjenige des Nickels, und E. VON SOMMARUGA[3] diese erhebliche Abweichung wenigstens annähernd bestätigte. Inmittelst sind nun, wie eine von CLEMENS ZIMMERMANN gegebene, nach dessen Tode von GEORG ALIBEGOFF und GERHARD KRÜSS[4] in dankenswerter Weise veröffentlichte Zusammenstellung zeigt, die Atomgewichte des Nickels und des Kobalts sehr oft und unter Anwendung der verschiedenartigsten Methoden bestimmt worden, ohne dafs sich jedoch dabei der von R. SCHNEIDER beobachtete bedeutende Abstand wiederum ergeben hätte, und das ist für diejenigen Autoren, welche auf dem Gebiete der Atomgewichts-Ermittelung die Führerschaft übernommen haben, Veranlassung geworden, die Atomgewichte der genannten Metalle entweder ganz gleich oder doch nahezu gleich zu setzen. So haben LOTHAR MEYER und KARL SEUBERT[5] sich beim Nickel wie beim Kobalt für die Zahl (H = 1) 58.60 entschieden, D. MENDELEJEFF[6] setzt (H = 1) für Kobalt 58.50, für

---

[1] ROTHOFF, *Pogg. Ann.* 8, 185.
[2] R. SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* **101**, **387** u. **107**, 616.
[3] E. VON SOMMARUGA, *Journ. pr. Chem.* **100**, 106.
[4] GEORG ALIBEGOFF u. GERHARD KRÜSS, *Ann. Chem.* **282**, **324**.
[5] LOTHAR MEYER, *Theoret. Chem.* 1890.
[6] D. MENDELEJEFF, *Grundlagen d. Chem.* 1891.

ickel 59.00 ein, während F. W. CLARKE,[1] welcher die Atomgewichte der Elemente auf O = 16 bezieht, für Kobalt 59.00 oder (H = 1) 58.85, für Nickel 58.70 oder (H = 1) 58.55 annimmt. Dafs das Atomgewicht des Kobalts aller Wahrscheinlichkeit nach etwas gröfser ist, als dasjenige des Nickels, geht namentlich auch aus den Bestimmungen von CLEMENS ZIMMERMANN[2] hervor, welche (H = 1) für Kobalt 58.74, für Nickel 58.56 ergeben haben. Aufserdem aber zwingt die Erkenntnis des Gesetzes der Periodizität der Elemente, derzufolge deren Eigenschaften Funktionen ihrer Atomgewichte sind, geradezu zur Annahme einer Verschiedenheit in der Höhe der Atomgewichte zweier sich chemisch zwar nahestehenden, immerhin aber doch grundverschiedenen Elemente, wie solche im Nickel und Kobalt vorliegen.

Um diese auf theoretischer Grundlage fufsende Annahme experimentell zu bestätigen, unternahmen es im Jahre 1889 GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT,[3] die Atomgewichte des Nickels und des Kobalts aufs neue zu bestimmen, und zwar wählten sie dabei die nämliche Methode, deren ich[4] mich früher für den gleichen Zweck bedient hatte und welche auf der Umsetzung der reinen Metalle mit einer säurefreien Auflösung von Natriumgoldchlorid beruht. Hierbei stiefsen sie jedoch auf Unregelmäfsigkeiten, welche sie veranlafsten, gedachter Methode die Brauchbarkeit gänzlich abzusprechen. Ich[5] habe später das Unhaltbare dieses Vorwurfs dargethan und nachgewiesen, dafs gedachte Umsetzung vollkommen glatt verläuft, wenn nur die angewendeten Metalle wirklich rein sind, und man sie, so wie es von mir vorgeschrieben worden war, auf eine Lösung von mehrmals umkrystallisiertem Natriumgoldchlorid einwirken läfst, nicht aber auf eine solche von Goldchlorid, weil diese je nach der Art ihrer Darstellung verschiedene Zusammensetzung und verschiedenes Verhalten zeigen kann. Insbesondere habe ich damals auch auf den mutmafslichen Gehalt der von GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT benutzten Metalle an fremder, alkalisch reagierender Substanz aufmerksam gemacht, weil solche jedem schwammförmigen, nichtregulinischen Nickel- und Kobaltmetall anzuhaften pflegt, gleichviel, welche

---

[1] F. W. CLARKE, *Table of Atomic Weights*, 6. Dezember 1890.

[2] GEORG ALIBEGOFF u. GERHARD KRÜSS, *Ann. Chem.* **232**, 324.

[3] GERHARD KRÜSS u. F. W. SCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11, ferner *Chem.-Zt.* **1889**, 94 u. 113.

[4] CL. WINKLER, *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 22.

[5] CL. WINKLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 890.

Darstellungsweise man benutzt haben möge. In der That hat später vorgenommene Prüfung jenes Untersuchungsmaterials des alkalische Reaktion dargethan, so dafs also ihr abweichendes V halten neutraler Goldlösung gegenüber nichts Befremdliches mehr l

Die Ursache dieser alkalischen, mit dem Einschmelzen (Metalle verschwindenden Reaktion suchen GERHARD KRÜSS u F. W. SCHMIDT[1] beim Nickel darin, dafs dasselbe entweder im f zerteilten Zustande an sich schon eine geringe Löslichkeit im Was besitze, oder dafs es einen fremden Körper, vielleicht ein anderes n unbekanntes Element enthalte, dem spurenweise Löslichkeit bei kalischer Reaktion zukomme, und welches beim Einschmelzen (Nickels zur Verflüchtigung oder zur festeren Bindung gelange.

Die Annahme, dafs reines Nickel in fein zerteilter Gestalt ei gewisse, wenn auch höchst geringfügige Löslichkeit im Wasser b sitze, vermag ich nicht zu teilen und ich habe ihr auch niem Ausdruck gegeben. Es war mir[2] nur aufgefallen, dafs selbst elektr lytisch gefälltes Nickel gegen Goldchloridlösung ein Verhalten zeigt welches wenigstens andeutungsweise an dasjenige des alkalihaltig Metalles gemahnte. Als ich aber neuerdings Nickel auf galvanische Wege hauchdünn auf die Innenwand einer Platinschale niederschl und diese nach sorglichem Auswaschen mit einer Lösung v Natriumgoldchlorid füllte, vollzog sich die Umsetzung in vollkomm normaler Weise, und das abgeschiedene Gold erwies sich als nicke frei. Um ferner die Reaktion des galvanisch gefällten, also nich regulinischen, auf einer grofsen Oberfläche ausgebreiteten Nickels prüfen, wurde eine andere Platinschale innerlich vernickelt, na dem Auswaschen mit aus einer Platinretorte mehrmals umdestillierte in einer Platinflasche aufbewahrtem Wasser gefüllt und, mit ein gröfseren Platinschale bedeckt, unter einer Glasglocke längere Z stehen gelassen. Nach Ablauf von acht Tagen zeigte das Was noch nicht die mindeste alkalische Reaktion, selbst dann nicht, es, wiederum in einem Platingefäfse, bis auf ein kleines Volum verdampft worden war; diese trat auch nicht ein, als man den Nick überzug eine weitere Woche hindurch mit dem Wasser bis n zum Sieden erhitzte. Selbstverständlich wurde für diese Prüf ein Lackmuspapier von höchster Empfindlichkeit verwendet. endlich das andauernd mit dem Nickel in Berührung gewes

[1] GERHARD KRÜSS u. F. W. SCHMIDT, *diese Zeitschr.* **2**, 238.
[2] CL. WINKLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 898.

Wasser nach vorheriger Filtration in einer kleinen Platinschale vollkommen zur Trockene verdunstet wurde, blieb nicht der mindeste Rückstand, und auch durch Schwefelammonium liefs sich in dem unsichtbaren Schaleninhalt kein Nickel nachweisen. Es steht somit fest, dafs reines, elektrolytisch abgeschiedenes Nickel weder Löslichkeit im Wasser noch alkalische Reaktion besitzt.

Wenn nun jedes andere nichtregulinische Nickel — und das gleiche gilt vom Kobalt — merkliche alkalische Reaktion zeigt, selbst dann, wenn, wie bei der Fällung seiner Lösung mit reinstem Quecksilberoxyd, gar kein alkalisches Fällungsmittel in Anwendung gekommen ist, so deutet das auf das Vorhandensein eines fremden Körpers, und zwar einer im Wasser löslichen Verunreinigung, hin. Wie gesagt, glauben Gerhard Krüss und F. W. Schmidt, aus ihren 1889 [1] bei der Einwirkung von Nickel auf Goldchlorid und den später bei der Bestimmung des Atomgewichts des Nickels gemachten Wahrnehmungen schliefsen zu sollen, dafs dieses Metall ein fremdes, vielleicht bisher unbekannt gewesenes Element enthält. Die Reindarstellung desselben ist ihnen zwar bis jetzt nicht gelungen, und sie haben ihm deshalb auch den ursprünglich in Aussicht genommenen Namen noch nicht beigelegt; aber aus käuflichem Nickeloxyd haben sie einen weifsen Körper abgeschieden, in dem sie das Oxyd des fraglichen Elementes erblicken und an dem sie dessen wichtigste Reaktionen studiert haben. Es wäre wohl richtig gewesen, dieses Studium etwas weiter fortzusetzen, als es in Wirklichkeit geschehen ist, sich auch zu diesem Zwecke vor allem eine gröfsere Menge des erwähnten Oxydes und besser noch des darin vermuteten neuen Elementarbestandteiles zu verschaffen. Statt dessen haben Gerhard Krüss und F. W. Schmidt [2] es vorgezogen, einen anderen Weg einzuschlagen, indem sie eine von den gewöhnlichen Verunreinigungen befreite Nickellösung fraktioniert fällten und das Atomgewicht des in jeder dieser Fraktionen enthaltenen Metalls bestimmten. Aus den sehr abweichenden Ergebnissen ziehen sie den Schlufs, dafs das Nickel kein Element im jetzigen Sinne, sondern dafs es ein zusammengesetzter Körper sei.

Eine spätere, 1892 erschienene Arbeit von Gerhard Krüss und F. W. Schmidt [3] behandelt die Fraktionierung des Nickels durch

---

[1] Gerhard Krüss u. F. W. Schmidt, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11.
[2] Gerhard Krüss u. F. W. Schmidt, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 2026.
[3] Gerhard Krüss u. F. W. Schmidt, *diese Zeitschr.* **2**, 235.

teilweise Überführung desselben in seine Tetrakarbonylverbindung. Der hierbei erhaltene flüchtige Teil wurde in zehn Fraktionen zerlegt und das Atomgewicht des in denselben enthaltenen Metalls bestimmt. Von den erhaltenen Werten betrug der niedrigste 57.5.., der höchste 60.68; dagegen schwankte das Atomgewicht des im Rückstande verbliebenen, also nicht zur Verflüchtigung gelangten Metalles, welches aus seiner salzsauren, mit Cyankalium versetzten Lösung durch Bromwasser wiederum in fünf Fraktionen zerlegt worden war, zwischen 59.17 und 64.00; es erwies sich also wesentlich höher als das mittle, zu 58.60 angenommene Atomgewicht des Nickels. Auf Grund dieses Ergebnisses halten GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT die bisher üblich gewesene Art der Atomgewichtsbestimmung unter Verwendung beliebiger, wechselnder Mengen gereinigten Materials für unzureichend und sind der Meinung, daſs man dieses Material zunächst zu fraktionieren und für die Einzelfraktionen den Beweis der Einheitlichkeit zu erbringen habe, bevor man zur Atomgewichtsbestimmung selbst vorschreiten könne.

Auf Veranlassung von GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT hat ferner HUGO REMMLER[1] die Zerlegung des Kobalts angestrebt, indem er das braune hydratische Sesquioxyd desselben während eines Zeitraumes von drei Vierteljahren fünfundzwanzigmal hintereinander mit Ammoniak behandelte und darauf das Atomgewicht des in den erhaltenen Extrakten gelöst befindlichen Metalls bestimmte. Die erhaltenen Werte bewegten sich in den Grenzen von 58.29 bis 59.53, und hieraus folgerte HUGO REMMLER in gleicher Weise, wie es dort beim Nickel geschehen, daſs auch das Kobalt ein zusammengesetzter Körper sei, wiewohl die aus den einzelnen Fraktionen gewonnenen Metalle sich qualitativ nicht voneinander unterschieden.

Bis jetzt sind Nickel und Kobalt als einfache Stoffe, und zwar als metallische Elemente von bestimmt und scharf ausgeprägtem Charakter, angesehen worden. Dem Ergebnis der vorgedachten Arbeiten nach sollen sie das nicht sein, und so wird man sich denn darüber schlüssig zu machen haben, ob man der neuen Ansicht beitreten oder bei der früheren beharren will. Ich für meinen Teil thue unbedingt das letztere. Wer, wie ich, eine lange Reihe von Jahren hindurch im Kobalt-Nickel-Hüttenbetriebe thätig gewesen ist und Hunderttausende von Kilogrammen dieser Metalle aus ihren

---

[1] HUGO REMMLER, *Inaug.-Diss.*, Erlangen 1891; vergl. auch *diese Zeitschr.* **2**, 221.

rzen gewonnen und in die verschiedensten Verbindungsformen übergeführt hat, wer aus eigener Erfahrung weifs, dafs ihre Scheidung im grofsen, ihre Darstellung und die Darstellung vieler ihrer Verbindungen auf einer fortgesetzten, weitgehenden Fraktionierung beruht, der kann nicht an ihre Zusammengesetztheit glauben, schon weil sie ihm keinesfalls entgangen wäre. In ähnlichem Sinne hat sich auch FLEITMANN [1] in Iserlohn, eine anerkannte Autorität auf dem Gebiete der Kobalt-Nickel-Verarbeitung, ausgesprochen, wie denn ferner L. L. DE KONINCK [2] bereits 1889 seine zweifelnde Stimme gegen die von GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT vertretene Ansicht erhoben hat. Eine wirkliche materielle Zerlegung des Nickels in Komponenten von sinnlich wahrnehmbarer Verschiedenheit der Eigenschaften hat ja auch bis jetzt nicht stattgefunden, vielmehr handelt es sich im vorliegenden Falle nur um eine Schlufsfolgerung, die sich auf eine grofse Anzahl einmalig durchgeführter, in ihrem Ergebnis untereinander abweichender Atomgewichtsbestimmungen stützt. Soweit aber die Abscheidung eines vermeintlich neuen, fremdartigen Körpers aus dem Nickel thatsächlich erfolgt ist, zeigt sich eine bedauerliche Unvollkommenheit hinsichtlich der Erforschung desselben. Das weifse Oxyd, von welchem käufliches Nickeloxyd nach Angabe etwa 2 % seines Gewichtes liefert, und dessen Darstellung sogar Gegenstand eines Patentes [3] gewesen ist, hätte ohne besondere Mühe zu Hunderten von Grammen gewonnen, in die verschiedensten Verbindungen übergeführt und, da seine Lösung elektrolytisch zerlegbar, das ihm entsprechende Chlorid durch Wasserstoff reduzierbar war, zur Reindarstellung entsprechend grofser Mengen des mutmafslich neuen Elementes verwendet werden können. Es wäre dann möglich geworden, Eigenschaften und Verhalten des letzteren mit Sicherheit zu ermitteln und sich davon zu überzeugen, ob in ihm wirklich ein neuer Körper vorliege oder nicht.

Auch später ist dieser eigentlich nächstliegende und natürlichste Weg der Weiterforschung nicht betreten worden. Vielmehr hat die von mir mitgeteilte Beobachtung, dafs nichtregulinisches Nickel stets alkalisch reagierende Bestandteile enthält, GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT veranlafst, das von CL. ZIMMERMANN auf sie übergegangene reinste Nickel fast ein Jahr hindurch mit zeitweilig erneuertem Wasser zu erhitzen und aus den erhaltenen Extrakten ein Sulfat

[1] FLEITMANN, *Chem.-Zt.* 1889, 757.
[2] L. L. DE KONINCK, *Revue universelle des mines* t. V, 3 série, p. 220.
[3] GERHARD KRÜSS. D. R.-P. 48 547, *Chem.-Zt.* 1889, 1266.

darzustellen, welches sie zwar analysiert, dessen Eigenschaften aber ebensowenig beschrieben haben, wie die Eigenschaften daraus gewonnenen Oxyds. Auch hier haben sie sich wieder da beschränkt, aus dem Ergebnis der Analysen beider Körper das At gewicht des darin enthaltenen metallischen Elementes zu berechn und zwar beliefen sich die erhaltenen Werte im ersten Falle 91.1, im zweiten auf 67.8. Ohne auf diese enorme Abweichung ihre etwaige Ursache weiter einzugehen, kommen sie in rasch Sprunge zu dem Schlufs, dafs aus dem Nickelmetall beim Koch desselben mit Wasser ein Bestandteil ausgezogen werde, des Atomgewicht beträchtlich höher als das für Nickel gewöhnlich a genommene sei. Welcher Art aber dieser Bestandteil ist, welc Beschaffenheit das daraus dargestellte Sulfat hatte, lassen sie gänzli unerörtert.

Gewifs ist, gleichviel welche von den gefundenen Zahlen m als die richtigere ansehen will, die Höhe des gefundenen Ato gewichtes sehr befremdlich. Aber nicht minder befremdlich ist Ausbeute an extrahierbarem Stoff, welche das Nickel bei sein Auskochung mit Wasser geliefert hat. Unwillkürlich mufs man frag wie es mit der Reinheit jenes der Angabe nach für Atomgewich bestimmungen gereinigten Nickels bestellt gewesen sei, von de „mehrere Gramme“ 0.3955 g zur Analyse verwendetem Sulfat gelief haben, und unabweisbar drängt sich die Überzeugung auf, dafs hi ein Irrtum vorliegen müsse.

Läfst sich nun auch der Nachweis solchen Irrtums im vorstehe besprochenen Falle nicht direkt erbringen, so führt doch der Verf der weiteren von Gerhard Krüss und F. W. Schmidt angestellt Untersuchungen mit voller Bestimmtheit auf Fehlerquellen, aus den sich die beobachteten Abweichungen im Ausfall der vorgenommen Atomgewichtsbestimmungen in weitgehendem Mafse erklären lass Bei der Fraktionierung des Nickels durch Überführung dessel in Nickel-Tetrakarbonyl ist das mit dem Dampfe des letzteren ladene Kohlenoxydgas durch mehrere mit Königswasser gefü Absorptionsschlangen geleitet, dadurch von seinem Nickelgeh befreit, das entstandene Nickelchlorid durch Verdampfen der ü schüssigen Säure gewonnen und durch Reduktion mit Wassersto Metall übergeführt worden. Es ist nun aber zu berücksichti dafs Glas, und ganz besonders das weiche Glas der Absorpti schlangen, durch Säure einen merklichen Angriff erleidet und die hierbei gelösten fremden Stoffe, wie Kalium-, Natrium-, Calci

chlorid, Kieselsäure u. s. w., mit in das schliefslich erhaltene Nickelmetall übergegangen sind. Ihr Betrag kann schon um deshalb kein geringer gewesen sein, weil zur Füllung der Absorptionsschlangen ein verhältnismäfsig grofses Volumen Königswasser nötig war und dieses auch nicht ohne angreifende Wirkung auf das Material der Abdampfgefäfse geblieben sein wird. Sicherlich ist es, davon habe ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt, ganz unmöglich, auf solche Weise reines Nickelmetall zu erhalten.

Wenn nun dieses Nickel trotzdem beim Auflösen in Salzsäure ein etwas zu grofses Wasserstoffvolumen geliefert hat, während doch eigentlich das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre, so dürfte der Grund hiervon darin zu suchen sein, dafs der Apparat vor Beginn der Operation mit Kohlensäuregas gefüllt und dieses später wieder durch Absorption mit Kalilauge entfernt worden war. Denn es ist äufserst schwer, ein luftfreies Kohlensäuregas darzustellen, und deshalb läfst sich annehmen, dafs auch der zur Messung gebrachte Wasserstoff einen Luftgehalt besessen hat. Der hierdurch bedingte Fehler dürfte erheblich gröfser gewesen sein, als der durch die angenommene Occlusion verursachte.

Dafs das aus der Königswasser-Lösung erhaltene Nickelmetall wirklich durch fremde Substanzen, namentlich durch bei Glühhitze flüchtige Chloride, wie Kalium- und Natriumchlorid, verunreinigt gewesen ist, ergiebt sich aus der Beobachtung, dafs bei der Überführung desselben in Oxyd und der erneuten Reduktion dieses Oxyds durch Wasserstoff keine übereinstimmenden Zahlen erhalten werden konnten. Es wurden weniger Gramme Metall bei der Reduktion des Oxydes erhalten, als zur Darstellung dieses Oxydes angewendet worden waren. Dabei brannte der aus dem Reduktionstiegel austretende Wasserstoff mit rotvioletter Flamme, und erst nachdem die Überführung von Metall in Oxyd und die Reduktion des letzteren im Wasserstoffstrom mehrmals wiederholt worden war, liefs diese Flammenfärbung nach, und damit erreichte auch die anfängliche auffallende Gewichtsdifferenz ihr Ende. Gerhard Krüss und F. W. Schmidt sind nun auf Grund dieser Beobachtungen der Ansicht, dafs in dem Nickelkarbonyl eine schwer entfernbare Beimengung enthalten sein müsse, und zwar die Verbindung eines Elementes, dessen Atomgewicht mehr als dasjenige des Nickels beträgt. Dagegen habe ich die Überzeugung, dafs die bei den Reduktionsversuchen beobachtete Verminderung des Metallgewichtes, ebenso wie die befremdliche Färbung der Wasserstoffflamme, auf die Verflüchtigung

von Chloriden zurückzuführen ist, die aus dem Material des Gla stammen. Allerdings spricht gegen eine derartige starke V unreinigung jener Nickelmaterialien durch Glasbestandteile ander seits wieder der Umstand, dafs Krüss und Schmidt schliefslich st den so niedrigen Wert Ni = 58.1 bis 58.2 fanden, was nicht Fall gewesen sein würde, wenn sich, wie anzunehmen, dem Nic aufser flüchtigen Alkaliverbindungen auch Kieselsäure und and feuerbeständige Bestandteile des Glases als Verunreinigungen b gesellt gehabt hätten.

Gerhard Krüss und F. W. Schmidt weisen endlich im Anschl an ihre Wahrnehmungen bezüglich der anscheinenden Existenz ein in hoher Temperatur flüchtigen Bestandteiles des Nickels auf di Veröffentlichungen von P. Schützenberger[1] und W. Spring[2] hi denen zufolge sich bei der Reduktion von Nickelchlorid im Wasse stoffstrom ein Teil des Metalls mit dem entstehenden Salzsäur gas verflüchtigt. Diese Erscheinung ist mir und wohl auch andere seit langem bekannt, und um sie zu erklären, braucht man nac meinem Dafürhalten weder die Bildung eines Nickelhydrochlorid noch den vorübergehenden Übergang des Metalls in eine Art vo „allotropischem" Gaszustand anzunehmen. Nickelchlorid verflüchtig sich eben gleich anderen verdampfbaren Verbindungen in eine Gasstrom viel leichter, als beim Fehlen eines solchen, und hier i es das sich bildende Chlorwasserstoffgas, welches seine teilweis Verflüchtigung herbeiführt, noch bevor der nachdrängende Wasse stoff so weit zum Überwiegen kommt, dafs er seine reduzieren Wirkung darauf auszuüben vermag. Das ist auch die Ursach weshalb man, wie ich[3] das früher gezeigt habe, Nickel wie Kob grofsenteils in Gestalt glänzenden Blechs erhält, sobald man sie du Reduktion ihrer in der Sublimation begriffenen Chloride du Wasserstoff darstellt.

Nach alledem kann ich nicht glauben, dafs das Nicl einen bisher unbekannt gewesenen, nach Eigenschaft und Atomgewicht davon abweichenden Bestandteil enthä vielmehr halte ich dasselbe, und ebenso das Kobalt, einfach und betrachte beide nach wie vor als Eleme im heute gültigen Sinne.

---

[1] P. Schützenberger, *Compt. rend.* **118**, 15.
[2] W. Spring, *diese Zeitschr.* **1**, 240.
[3] Cl. Winkler, *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 18.

Die Frage nach der Höhe der Atomgewichte von Nickel und Kobalt hat nun, wenigstens nach meiner Meinung, die frühere Bedeutung behalten. Im Hinblick auf das Gesetz der Periodicität ist es, wie wiederholt hervorgehoben worden, nicht denkbar, dafs die Atomgewichte dieser beiden Metalle gleiche Zahlengröfsen darstellen, ja es ist sogar wahrscheinlich, dafs zwischen ihnen eine gröfsere Abweichung besteht, als anzunehmen man bisher geneigt war. Ich habe mich deshalb aufs neue der langwierigen und mühevollen Arbeit unterzogen, die Atomgewichte des Nickels und Kobalts zu bestimmen, und glaube nun zu einem der Wahrheit wirklich nahe kommenden Ergebnis gelangt zu sein. Hierbei hat sich Gelegenheit gefunden, wahrzunehmen, wie aufserordentlich leicht sich gerade bei diesen Bestimmungen Irrtümer einschleichen, hauptsächlich, weil beim Arbeiten in Glas- oder Porzellangefäfsen regelmäfsig Bestandteile dieser Gefäfse in die genannten Metalle übergehen. So erhält man z. B., wenn man Nickel elektrolytisch auf einen Platinconus niederschlägt, es sodann durch Salpetersäure wieder in Lösung bringt, diese verdampft und das Nitrat durch behutsames Erhitzen in Nickeloxydul überführt, bei der Reduktion dieses Oxydes mit reinem Wasserstoff immer mehr Nickelmetall zurück, als ursprünglich angewendet worden war, sobald man beim Auflösen und Abdampfen nicht Platin-, sondern Glas- oder Porzellangefäfse angewendet hatte. Je nach der Widerstandsfähigkeit dieser Gefäfse gegen Salpetersäure ist der beobachtete Fehler ein verschieden grofser, aber er ist immer vorhanden und verschwindet auch nicht, wenn man die Gefäfse vorher tagelang mit Salpetersäure in der Wärme behandelt hatte. Ja es scheint, dafs selbst die Sublimation der Chloride der gedachten Metalle keine Sicherheit gegen derartige Verunreinigung darbietet, und die nach dieser Richtung hin gemachten Erfahrungen müssen mich mit Mifstrauen gegen die meisten der bis jetzt vorliegenden Bestimmungen der Atomgewichte von Nickel und Kobalt, auch gegen die im Jahre 1867 von mir selbst durchgeführten, erfüllen. Gerade bei der von mir benutzten Methode würde aber schon eine geringe Unreinheit des Materials einen verhältnismäfsig grofsen Fehler im Gefolge haben, weil sie sich auf die Ausfällung einer dem Nickel, bezw. dem Kobalt, äquivalenten Menge Gold gründet, das Gold aber ein Metall von sehr hohem Atomgewicht ist.

Inmittelst ist nun in der elektrolytischen Abscheidung des Nickels und Kobalts aus deren ammoniakalischer Lösung ein sicherer Weg zur Darstellung dieser Metalle in reinem Zustande gefunden worden.

Die Richtigkeit der elektrolytischen Nickel- und Kobaltbestimmu
ist über jeden Zweifel erhaben, aber meines Wissens hat sie, obw
bereits seit zwanzig Jahren eingebürgert, bei der Bestimmung d
Atomgewichte jener Metalle noch niemals Anwendung gefunden. M
ihrer Hülfe mufsten sich die durch Unreinheit des Materials bis
herbeigeführten Fehler unbedingt vermeiden lassen, und die Erlangu
richtiger Atomgewichtszahlen konnte nicht ausbleiben, wenn es gela
die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle mit einem zweiten Eleme
zur konstanten Verbindung zu vereinigen oder damit zum Austaus
zu bringen, einem Elemente allerdings, dessen eigenes Atomgewich
genau feststehen und für welches man scharfe Bestimmungsmethode
besitzen mufste. Diesen Anforderungen vermochten insbesonder
zwei Elemente zu entsprechen: das Silber (Ag = 107.66) und da
Chlor (Cl = 35.37).

Die Grundlage der ersten von mir angewendeten Methode bildet
die Umsetzung elektrolytisch gefällten Nickels ode
Kobalts mit einer im Überschufs angewendeten neutrale
Auflösung von schwefelsaurem Silber. Hierbei mufsten, fal
die Umsetzung eine vollkommene war, und die bisher angenommene
Atomgewichte sich als richtig erwiesen, durch je 58.60 Gewichtsteil
(1 At.) Nickel oder Kobalt 215.32 Gewichtsteile (2 At.) Silbe
abgeschieden werden. Da schwefelsaures Silber sich durch wieder
holte Umkrystallisation aus kochend gesättigter Lösung mit Leichtigke
rein und absolut neutral herstellen läfst, metallisches Silber aber m
gröfster Genauigkeit zur Wägung gebracht werden kann, so ware
voraussichtlich alle Fehlerquellen ausgeschlossen. Trotzdem mufs
dieser Weg wieder verlassen werden, weil die angestrebte Umsetzu
keine vollkommene war und namentlich beim Nickel viel zu wünsch
übrig liefs. Wenn man dieses Metall galvanisch auf einen Plat
conus niederschlug und diesen sodann in eine in einem Bechergla
befindliche kalt gesättigte Auflösung von Silbersulfat einsenkte,
verlief die eintretende Silberabscheidung sehr langsam; erhitzte m
andauernd auf ca. 90°, so erfuhr sie zwar merkliche Beschleunigung, u
der Conus überzog sich mit weifsen, glänzenden Silberkrystall
aber diese umschlossen die darunter liegende Nickelschicht so dic
dafs die Umsetzung sich selbst nach dreiwöchentlicher Einwirku
nicht vollkommen vollzogen hatte. Verfuhr man in gleicher We
mit elektrolytisch gefälltem Kobalt, so erfolgte die Silberabscheidu
verhältnismäfsig rasch, ja, sie war anscheinend innerhalb weni
Stunden beendet, offenbar, weil das Silber sich in diesem Falle ni

als dichter Überzug auf den Platinconus niederschlug, sondern in Gestalt eines krystallinischen Pulvers zu Boden fiel. Aber auffallenderweise haftete diesem Silber stets ein gewisser, wenn auch höchst geringfügiger Gehalt an Kobalt an, aller Wahrscheinlichkeit nach nicht als Metall, sondern als Oxydul, abgeschieden durch den Alkaligehalt des Glases, der also auch hier wieder seine störende Einwirkung geltend machte. Es mufs das daraus geschlossen werden, dafs bei der hinterherigen Auflösung des Silbers in Salpetersäure, Ausfällung desselben als Chlorsilber und Verdampfen des Filtrats zur Trockene eine kleine Menge grünlich gefärbten Chlorids erhalten wurde, in welchem aufser Kobalt auch noch Eisen, Aluminium und Calcium nachgewiesen werden konnten, Bestandteile, die in dem ursprünglich verwendeten, aus reinstem Purpureochlorid dargestellten und überdies elektrolytisch abgeschiedenen Kobalt mit Sicherheit nicht vorhanden gewesen waren. Jedenfalls hätte man das Mitfallen von Kobalt verhindern können, wenn man sich an Stelle eines Becherglases eines Platingefäfses bedient hätte, aber bei der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Silbers hätte dieses sehr geräumig sein müssen, und da die Methode wohl auf Kobalt, nicht aber auf Nickel anwendbar erschien, so wurde auf dessen Anschaffung verzichtet.

Die zweite Methode, deren ich mich zur Atomgewichtsbestimmung bediente, bestand in der Überführung elektrolytisch gefällten Nickels und Kobalts in neutrales Chlorid und der Bestimmung des Chlorgehaltes desselben in Gestalt von Chlorsilber. Es war das also der nämliche Weg, den schon ROTHOFF[1], sowie später DUMAS[2] eingeschlagen hatten, und er führte denn auch zu übereinstimmenden, vertrauenswürdigen Ergebnissen, allerdings nur, wenn man die Anwendung von Glas- und Porzellangefäfsen thunlichst vermied und, soweit erforderlich, mit Platingefäfsen arbeitete.

Die zur Atomgewichtsbestimmung dienenden Metalle waren in bekannter Weise auf das sorgfältigste gereinigt und sodann zunächst elektrolytisch auf die Innenwandung einer Platinschale niedergeschlagen worden. In dieser führte man sie sodann in neutrale Sulfate über und setzte deren wässeriger Lösung auf je 0.1 g Metall 6 g reinstes schwefelsaures Ammonium[3] und 25 ccm Ammoniak von 0.96 spez. Gew.

---

[1] ROTHOFF, *Pogg. Ann.* 8, 185. — [2] DUMAS, *Ann. Chim. Phys.* 55, 148.

[3] Käufliches Ammonium sulfuricum „purissimum" erwies sich als merklich eisen- und bleihaltig. Es wird hohe Zeit, dafs der Unfug, welcher gegenwärtig mit der Bezeichnung „purissimum" getrieben wird, ein Ende nimmt!

zu. Die so erhaltenen Flüssigkeiten dienten zur elektrolytiscl Ausfällung des Nickels, bezw. Kobalts nicht auf den seines geringe Gewichtes und seiner bequemen Handhabung halber sonst viel zwe mäfsigeren Platinconus, sondern auf gewogene Platinschalen, zu de Anwendung man aus dem vorerwähnten Grunde gezwungen war in welchen dann auch die weiteren Operationen des Auflösens Abdampfens vorgenommen wurden. Die Notwendigkeit, verhält mäfsig geräumige Platinschalen im Gewichte von 40 bis 80 g zuwenden, hat allerdings die Schärfe und Übereinstimmung Wägungen etwas, die Richtigkeit des Durchschnittsergebnisses al wohl kaum wesentlich beeinträchtigt.

Da die Elektrolyse von Nickel- und namentlich diejenige v Kobaltlösungen nur dann einen blanken, tadellosen Metallüberz liefert, wenn die Flüssigkeit genügend verdünnt ist, so machte si in der Regel zweimalige Schalenfüllung nötig. Nach Beendigung d Fällung wurde die Platinschale erst sehr sorgfältig mit Wass gewaschen, hierauf mit Alkohol, dann mit Äther abgespült, im Lu bade bei 50° getrocknet und schliefslich gewogen.

Die nächste Operation bestand in der Umwandlung des elektr lytisch gefällten Metalls in neutrales Chlorid durch Auflösen desselb in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei man sich an Stelle d üblichen Uhrglases einer gröfseren Platinschale als Bedeckung bedient Die Auflösung erfolgte beim Kobalt ziemlich leicht, beim Nick ungleich schwieriger; man gönnte ihr mehrere Stunden Zeit u unterstützte sie zuletzt durch gelindes Erwärmen. Nach ihr Beendigung wurde der Schaleninhalt auf dem Wasserbade z Trockene verdampft. Um das erhaltene Chlorid zu entwässern u es vom letzten Rest anhaftender Salzsäure zu befreien, wurde die Plati schale nun in ein Luftbad gebracht und darin erst längere Zeit 100°, dann, unter allmählicher Steigerung der Temperatur von zu 10°, mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. So erhielt m die reinen, wasserfreien Chloride, das des Nickels von gelber, des Kobalts von blauer Farbe, ersteres sich ohne merkliche, letzte sich unter deutlicher Erwärmung im Wasser lösend. Die erhalte Lösungen zeigten äufserst schwache saure Reaktion, wie solche Salzen der Schwermetalle ja meist zuzukommen pflegt, und z war dieselbe nicht merkbarer, als die der Lösungen der sublimie Chloride, so dafs man der Abwesenheit freier Säure vollkom sicher sein konnte. Die Lösung des Nickelchlorids war vollkom klar, dagegen zeigte diejenige des Kobaltchlorids stets eine gewi

aber so schwache Trübung, dafs sie, wie man zu sagen pflegt, nicht „blank“ erschien. Es hatte sich bei der Entwässerung im Luftbade etwas basisches Salz gebildet, dessen Menge zwar eine höchst geringfügige, immerhin aber genügend erhebliche war, um die Atomgewichtsbestimmung fehlerhaft zu machen. Deshalb wurde die Lösung vor der Ermittelung ihres Chlorgehaltes filtriert und der auf dem Filter verbliebene, unlöslich gewordene Anteil Kobalt unter Anwendung eines kleinen Platinconus elektrolytisch zurückbestimmt. Sein Betrag schwankte in den verschiedenen Fällen zwischen 0.82 und 1.04 % und betrug im Durchschnitt 0.95 % der ursprünglich angewendeten Kobaltmenge.

Zuletzt galt es, den Chlorgehalt der so erhaltenen, neutralen, eine genau bekannte Menge Metall enthaltenden Lösungen von Nickel-, bezw. Kobaltchlorid zu ermitteln. Dies geschah bei der einen Versuchsreihe auf gewichtsanalytischem, bei der anderen auf mafsanalytischem Wege.

A. **Bestimmung des Chlorgehaltes der Chloride von Nickel und Kobalt auf gewichtsanalytischem Wege.** Die Lösung des Chlorids wurde in der Kälte mit einer solchen von reinstem salpetersauren Silber in vorausberechneter, etwas mehr als ausreichender Menge versetzt, gleichzeitig stark mit Salpetersäure angesäuert, längere Zeit unter Umrühren erwärmt und die Flüssigkeit nach vollkommenem Absetzen des Niederschlags durch ein Filter abgegossen. Das im Becherglase verbliebene Chlorsilber behandelte man hierauf mehrmals mit salpetersäurehaltigem Wasser in der Wärme, wusch es durch Dekantation mit reinem Wasser vollkommen aus und brachte es schliefslich aufs Filter. Alle diese Operationen wurden unter Ausschlufs des Tageslichtes vorgenommen. Nach dem Trocknen des Niederschlages wurde das Filter nach den bekannten Regeln eingeäschert, die Asche im gewogenen Porzellantiegel erst mit einem Tropfen Salpetersäure erwärmt, dann mit einem Tropfen Salzsäure zur Trockene gebracht, die Hauptmenge des Chlorsilbers zugegeben und dieses dann sehr behutsam bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, worauf man sein Gewicht bestimmte und die Filterasche in Abzug brachte.

B. **Bestimmung des Chlorgehaltes der Chloride von Nickel und Kobalt auf mafsanalytischem Wege.** Man versetzte die wässerige Lösung der neutralen Chloride in der Platinschale mit reinem kohlensauren Kalium in berechneter, schwach überschüssiger Menge, verdampfte auf dem Wasserbade zur Trockene,

erhitzte den Rückstand längere Zeit im Luftbade, zuletzt bis auf 150°, und steigerte sodann die Temperatur über der sehr verkleinerten Flamme eines MASTEschen Brenners bis zum Schwarzwerden der Masse, welches noch weit unter Glühhitze erfolgte und den Übergang der kohlensauren Salze des Nickels und Kobalts in deren wasserfreie Oxyde bezeichnete. Das entstandene Chlorkalium wurde in Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert, worauf man die auf dem Filter verbliebenen Metalloxyde mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kalium auswusch, weil sie bei Anwendung von reinem Wasser trübe durchs Filter zu gehen pflegten. Sie waren gänzlich frei von Chlor, und es befand sich dieses seiner ganzen Menge nach im Filtrat, welches nun in der Kälte mit Salpetersäure angesäuert und nach der VOLHARDschen Methode titriert wurde. Hierbei bediente man sich einer Maſsflüssigkeit, die durch Auflösen einer gewogenen Menge absolut reinen, regulinischen Silbers in Salpetersäure und Verdünnen auf 1 l hergestellt worden war. Diese wurde ebenfalls in vorausberechneter Menge zugesetzt und dabei ein geringer Überschuſs angewendet, den man schlieſslich nach Zusatz von Eisenalaun mit einer Lösung von sulfocyansaurem Ammonium zurückmaſs, deren Wirkungswert unter Anwendung der vorerwähnten Silberlösung durch eine Reihe von Titrationen auf das sorgfältigste ermittelt worden war. Alle Messungen wurden unter Anwendung von in $^{1}/_{10}$ ccm geteilten Schwimmerbüretten vorgenommen, und vor jeder Ablesung gönnte man der Flüssigkeit zwei Minuten Zeit zum Zusammenflieſsen. Daſs sämtliche Meſsgefäſse vorher auf Richtigkeit und Übereinstimmung geprüft worden waren und man stets bei mittlerer Temperatur, wie auch sonst unter möglichst gleichen Verhältnissen arbeitete, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden. Immerhin können die auf maſsanalytischem Wege erhaltenen Zahlen nicht die gleiche Anwartschaft auf Genauigkeit erheben, wie die durch Wägung des Chlorsilbers ermittelten. Deshalb erschien es auch ausreichend, bei ihrer Feststellung die geringe Menge Kobalt, die sich bei der Entwässerung des Kobaltchlorides als basisches Salz oder wahrscheinlicher wohl als Hydroxydul abscheidet, statt sie jedesmal elektrolytisch zu bestimmen, durchweg mit rund 1.0% in Ansatz und Abzug zu bringen. Daher kommt es, daſs bei den unten aufgeführten diesbezüglichen Daten das Gewicht des angewendeten Kobaltmetalles, statt wie sonst zu vier, zu sechs Dezimalen angegeben ist.

Die in der vorbeschriebenen Weise durchgeführten Atomgewichtsbestimmungen haben folgende Werte ergeben:

1. Atomgewicht des Nickels.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Nickel.	Chlorsilber.	Atomgewicht.
0.3011 g	1.4621 g	58.9102
0.2242 „	1.0881 „	58.9418
0.5166 „	2.5108 „	58.8571
0.4879 „	2.3679 „	58.9419
0.3827 „	1.8577 „	58.9304
0.3603 „	1.7517 „	58.8334

Mittel: **Ni = 58.9038.**

B. Mafsanalytische Bestimmung.

Nickel.	Silber.	Atomgewicht.
0.1812 g	0.6621260 g	58.9253
0.1662 „	0.6079206 „	58.8665
0.2129 „	0.7775252 „	58.9584
0.2232 „	0.8162108 „	58.8811
0.5082 „	1.8556645 „	58.9684
0.1453 „	0.5315040 „	58.8631

Mittel: **Ni = 58.9104.**

2. Atomgewicht des Kobalts.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Kobalt.	Chlorsilber.	Atomgewicht.
0.3458 g	1.6596 g	59.6044
0.3776 „	1.8105 „	59.6609
0.4493 „	2.1521 „	59.7215
0.4488 „	2.1520 „	59.6577
0.2856 „	1.3683 „	59.7081
0.2648 „	1.2678 „	59.7480

Mittel: **Co = 59.6884.**

B. Mafsanalytische Bestimmung.

Kobalt.	Silber.	Atomgewicht.
0.177804 g	0.6418284 g	59.6495
0.263538 „	0.9514642 „	59.6396
0.245124 „	0.8855780 „	59.5996
0.190476 „	0.6866321 „	59.7311
0.266706 „	0.9629146 „	59.6388
0.263538 „	0.9503558 „	59.7092

Mittel: **Co = 59.6613.**

Hiernach würde in abgerundeten Zahlen das

Atomgewicht des Nickels = 58.90
Atomgewicht des Kobalts = 59.67

setzen sein.

Wenn die vorstehenden Zahlen nicht die hohe Übereinstimmu
zeigen, die man sonst von Atomgewichtsbestimmungen erwartet u
fordert, so ist die Ursache hiervon wohl hauptsächlich in dem bere
erwähnten Umstande zu suchen, dafs die Wägung der elektrolyti
abgeschiedenen Metalle in verhältnismäfsig grofsen und schwe
Platinschalen erfolgen mufste, wodurch ihre Genauigkeit etwas be
trächtigt wurde. Im Durchschnitt dürfen die erhaltenen Werte a
als richtig angesehen werden, und so wäre denn festgestellt,
zwischen den Atomgewichten von Nickel und Kobalt wirklich
nicht unerhebliche Abweichung besteht.

Freiberg (Sachsen), Laboratorium der Königl. Bergakademie, den 27. März 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1893.

Über die Terbinerde.

Von

KARL HOFMANN und GERHARD KRÜSS.

Mit 3 Figuren im Text.

Aus der von GADOLIN entdeckten, ursprünglichen Yttererde war im Jahre 1819 durch BERZELIUS Cersesquioxyd und zwanzig Jahre später durch MOSANDER das Lanthanoxyd abgeschieden worden, als MOSANDER zeigte, dafs das nach Entfernung der genannten Erden hinterbleibende Ytteroxyd aus drei neuen Erden bestehe.[1] Das eine Oxyd war gelb gefärbt, MOSANDER nannte es Erbinerde; über das weitere Schicksal dieses Körpers berichtete G. KRÜSS vor kurzem.[2] Die beiden anderen Oxyde der MOSANDERschen Yttererde waren farblos. Das stärker basische Oxyd wurde weiterhin als eigentliche Yttererde bezeichnet, während MOSANDER die schwächer basische Erde „Terbinerde" nannte.

Die benutzte Trennungsmethode bestand in fraktionierter Fällung mit Ammoniak, wodurch zuerst Erbinerde, dann Terbinerde und zuletzt Yttererde niedergeschlagen wurde. Zur weiteren Trennung der beiden letzteren voneinander wurden die Oxalate fraktioniert in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei sich Terbiumoxalat als am schwersten löslich erweist. Die krystallisierten Salze des so dargestellten Terbiums zeigten eine rötliche Farbe, die Nitratlösung war blafsrot. Ferner sollte nach MOSANDER das Terbinoxyd im reinen Zustande wie die Yttererde farblos sein; thatsächlich jedoch war das von ihm erhaltene Produkt stets gelb gefärbt.

Versuche, welche dann im Jahre 1860 von N. J. BERLIN angestellt wurden, machten die Existenz der Terbinerde wieder zweifelhaft. Indem BERLIN die Versuche von MOSANDER in gröfserem Mafsstabe wiederholte, gelang es ihm angeblich, die nach dem Verfahren von MOSANDER dargestellte Terbinerde in Erbinerde und Yttererde zu zerlegen.

O. POPP ging 1864 noch weiter, indem er die Existenz sowohl der Terbinerde, als auch diejenige der Erbinerde in Abrede stellte und

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **30**, 288. — [2] *Diese Zeitschr.* **3**, 353—369.

behauptete, dafs alles, was bis dahin für diese Erden angesehen wurde, aus unreiner, mit Cer- und Didymverbindungen gemischter Yttererde bestanden habe.[1] Nach POPP sollten die Yttriumsalze eine lichtrose-rote Farbe besitzen und im Absorptionsspektrum fünf Streifen zeigen.

DELAFONTAINE hingegen hielt infolge einer erneuten Untersuchung des Gadolinits von Ytterby im Jahre 1865 die Existenz der drei Erden aufrecht.[2] Zur Abscheidung seiner Erbinerde benützte er die Schwerlöslichkeit des entsprechenden Kalium-Erddoppelsulfates in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung; die Trennung des Terbins von der Yttria wurde nach MOSANDERS Verfahren ausgeführt. Das Terbiumoxyd beschreibt DELAFONTAINE als gelbes Pulver, das durch Glühen im Wasserstoffstrome milchweifs wird, doch ist die gebildete Wassermenge kaum bestimmbar. Die Terbinsalze DELAFONTAINES sind im gelösten und im festen Zustande amethystrot gefärbt, und zwar in höherem Grade, als die Erbiumsalze. Besonders schön rot war die Lösung des Terbiumnitrates, deren Absorptionsspectrum aus zwei Streifen, einem in Grün und einem anderen in Gelb, bestand. Diese beiden Streifen fallen zwar ihrer Lage nach mit zweien der schon damals für das Didym als charakteristisch angesehenen Banden zusammen, sollten sich aber nach DELAFONTAINE dadurch von den letzteren unterscheiden, dafs sie bei gleicher Koncentration der untersuchten Lösungen weniger breit waren. Nach unserer jetzigen Kenntnis der absorptionsspektralanalytischen Erscheinungen sind derartige Unterschiede jedoch kein Merkmal dafür, dafs zwei verschiedene, Absorptionsspektra erzeugende Körper vorliegen. Die Lösung eines Gemenges von Didymoxyd und einer farblosen Erde, wie der Yttria, mufs notwendig schmälere Streifen geben, als eine Lösung von gleicher Koncentration, welche nur Didym enthält. Den Beweis für die Reinheit und Homogenität seines Terbins glaubte DELAFONTAINE ferner dadurch geliefert zu haben, dafs es ihm nicht gelang, durch dreimalige fraktionierte Krystallisation des Sulfates Produkte von verschiedener Zusammensetzung zu erhalten.

In einer von BAHR und BUNSEN im Jahre 1866 veröffentlichten Arbeit über die Gadoliniterden kommen diese Forscher übereinstimmend mit BERLIN zu dem Schlusse, dafs die Terbinerde nicht existiere, und dafs die nach DELAFONTAINES Verfahren dargestellte Terbinerde nur ein Gemenge von Yttererde und Erbinerde mit Spuren von Cerit-

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **131**, 179.

[2] *Ann. Chem. Pharm.* **134**, 99, ferner *Journ. pr. Chem.* **94**, **297**, und *Ann. Chem. Pharm.* **135**, 188.

yden sei, dafs aber neben der Yttererde die von Popp angezweifelte rbinerde in dem Gadolinit angenommen werden dürfe.[1] Nichtsestoweniger hielt Delafontaine in einer durch die Arbeit von Bahr nd Bunsen hervorgerufenen Abhandlung die Existenz der drei Erden ufrecht. Zwar bestätigte er die Angaben, welche von Bahr und Bunsen über die Erbinerde gemacht wurden, hielt aber diese Erde ür die reine Terbinerde Mosanders und behauptete, Bahr und Bunsen hätten die wahre Erbinerde zugleich mit den Ceritoxyden entfernt. Sie fällten nämlich zur Trennung der Ceritoxyde von den Erden der Yttriagruppe erstere als Kaliumsulfatdoppelsalze aus, und nach Delafontaine sollte das wahre Erbiumsulfat in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung schwer löslich sein.

Nach diesem Autor existieren demnach entgegen den Ansichten von Berlin, Popp, Bahr und Bunsen drei verschiedene Erden: die Yttererde, ferner die von Mosander entdeckte, aber erst von Bahr und Bunsen im reinen Zustande erhaltene Terbinerde (die Erbinerde dieser Forscher) und die Erbinerde. Dabei mufs bemerkt werden, dafs diese Zurechtlegung Delafontaines ungenügend ist in betreff seiner über das Terbin gemachten Angaben. Nach diesen wären für die Terbinerde, wie schon erwähnt, im Absorptionsspektrum zwei Streifen charakteristisch; dieselben gehören indessen nach obigem dem Didym an. Die Erbinerde Bunsens besitzt aber diese Streifen[2] nicht, somit können beide Körper nicht als identisch angesehen werden.

Einem Vorschlage Marignacs folgend, gab Delafontaine später seiner Erbinerde den Namen Terbinerde und liefs der Erbinerde Bunsens diese Benennung. Von da an gewann die Frage nach der Existenz einer Terbinerde eine festere Gestalt, um so mehr, als Delafontaine bald darauf gröfsere Mengen von Terbin aus dem Samarskit[3] von Nordcarolina abschied. Das Verfahren bestand darin, dafs die salpetersaure Lösung der Erden mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung versetzt wurde, wodurch wesentlich die Terbinerde zugleich mit den Ceritoxyden als schwefelsaures Kaliumdoppelsalz gefällt wurde. Durch eine erneute Fällung wurde die erstere von den letzteren getrennt, nochmals durch Natriumsulfat gefällt, wobei die geringen Mengen von Erbinerde, die noch beigemischt sein konnten,

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **137**, 1.

[2] Dies erklärt sich daraus, dafs Bahr und Bunsen durch die Fällungen mit Kaliumsulfat das Didym, dem unzweifelhaft diese Streifen zugehören, entfernt hatten.

[3] *Ann. Chim. Phys.* [5], **14**, 238.

in Lösung blieben. Sodann wurde die stark salpetersaure Lösung der Terbinerde fraktioniert mit Oxalsäure gefällt und so von der Yttria, deren Oxalat sich in Salpetersäure leicht löst, getrennt. Endlich wurde die Erde in Ameisensäure gelöst und eingeengt; hierbei schied sich das verhältnismäfsig schwer lösliche Terbiumformiat als weifser, amorpher, pulveriger Niederschlag ab. Nach Wiederholung des letzterwähnten Verfahrens glaubte DELAFONTAINE reine Terbinerde erhalten zu haben, da sowohl Yttrium-, als auch Erbiumformiat erst aus sirupdicker Lösung krystallisieren. Dieses Resultat wurde bald darauf von MARIGNAC bestätigt.[1]

MARIGNAC zerlegte aus Gadolinit gewonnene Yttererden mittelst partieller Zersetzung der Nitrate durch Hitze in 17 Anteile[2] von Y^8 bis E^8, von denen Y^8 reine Yttererde, E^8 Erbinerde war, während die mittleren Fraktionen eine um so dunkler gefärbte Erde enthielten, je mehr sie von den Endgliedern abstanden. Durch teilweises Fällen der salpetersauren Lösung mit Oxalsäure wurde aus den am stärksten gefärbten Anteilen die Yttererde entfernt und schliefslich reine Terbinerde durch wiederholte Abscheidung als Formiat gewonnen. Die so erhaltene Erde ist übereinstimmend mit den Angaben DELAFONTAINES dunkel orangegelb gefärbt, wenn sie durch Verglühen des Oxalates dargestellt wird. Im Wasserstoffstrome geglüht, wird sie weifs und soll nun die ursprüngliche gelbe Färbung an der Luft nicht wieder annehmen. Das Hydrat und das Oxyd lösen sich in verdünnten Säuren zu farblosen Salzen, die süfs und zugleich herbe schmecken, und es sollen nach MARIGNAC den reinen Terbinsalzen im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorptionsstreifen entsprechen. Das Atomgewicht des Terbiums fand DELAFONTAINE zu 145, MARIGNAC zu 148.5, wenn dem Oxyd die Formel Tr_2O_3 zukommt; auch erhielt MARIGNAC gelbe Erden mit R^{III}=151.5.

CLEVES Versuche, die Terbinerde aus dem Gadolinit zu isolieren, blieben längere Zeit hindurch erfolglos.[3] In neuester Zeit erkennt jedoch auch P. CLEVE die Existenz dieser Erde an,[4] indem er sagt: „Es ist mir gelungen, einige Gramme dieser seltenen Erde zu erhalten, doch war es mir nicht möglich, dieselbe von der Yttria zu trennen, deren Anwesenheit die Spektralanalyse anzeigte. Doch

[1] *Ann. Chim. Phys.* [5], **14**, 247.

[2] Dieselben wurden bezeichnet: $Y^8\,Y^7\,Y^6\,Y^5\,Y^4\,Y^3\,Y^2\,Y^1$ YE $E^1\,E^2\,E^3\,E^4\,E^5\,E^6\,E^7\,E^8$. — Y^8 enthielt die stärksten, E^8 die schwächsten Basen.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1873, 1467 und *Bihang Sv. Aks. Handl.* 1. No. 8.

[4] *Bull. soc. chim.* [2], **31**, 197.

gt das Terbin charakteristische Spektrallinien. Es kann kein eifel bestehen bezüglich der Terbinerde." Was das Emissions- ektrum anlangt, so sei bemerkt, dafs durch dasselbe die elementare istenz des Terbiums um nichts sicherer festgestellt sein dürfte, s die des Philippium, welches eine Linie $\lambda = 495.66$ mit aus- ehmender Schärfe zeigt, aber nichtsdestoweniger von ROSCOE mit röfster Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzt erwiesen wurde. udem ist die CLEVEsche Notiz über das Terbium sehr kurz, wenn man den grofsen Aufwand von Zeit und Mühe in Betracht zieht, welche CLEVE der Auffindung dieser Erde wohl geopfert hat.

LECOQ DE BOISBAUDRAN hat in neuester Zeit ebenfalls die Terbinerde zu isolieren versucht, wozu er anfangs die fraktionierte Fällung mit verdünntem Ammoniak anwandte; später aber benützte r die Schwerlöslichkeit des Terbiumkaliumdoppelsulfates in gesättigter aliumsulfatlösung zur Trennung derselben von den anderen Erden; r erhielt so eine Reihe von Fraktionen. Die Oxyde der ersten raktionen waren dunkelgelb, die der späteren Fällungen allmählich eller gefärbt, und zwar um so heller, je mehr das Atomgewicht bnahm.[1] Das Element der dunkelsten Terbinerde besafs für ein m ein Atomgewicht von 163.1, das der hellsten 161.4. Eine rneute Bestimmung ergab jedoch die Zahl 159.48 statt 163.1.[2] ie Farbe der Erde war etwas veränderlich, je nach der Art des erglühens; durch Reduktion im Wasserstoffstrome erfolgte eine ewichtsabnahme von ca. 0.71%. Das Absorptionsspektrum verriet och die Anwesenheit von Holmium, sowie zu vernachlässigende puren von Erbium und Samarium. LECOQ hatte für die Reinheit nd Homogenität seiner Erde besonders den Prüfstein, dafs dieselbe ben die gelbe Farbe, welche den Erden, die in der Basicität zwischen Erbin und Yttria liegen, eigen ist, in hohem Grade besafs.

Die Bildung solcher gelb gefärbter Erden, welche als Mittel- produkte zwischen Erbin-, bezw. Holminerde und der Yttererde bei Verarbeitung gemischter Yttererden stets erhalten werden, ist eine eigentümliche Erscheinung; sie führte stets wieder zu der Annahme einer Terbinerde, auch wenn die Existenz derselben zeitweilig verneint wurde. So sind denn auch in ausführlicheren Lehrbüchern der anorganischen Chemie Kapitel über Terbinerde aufgenommen worden, und es hat nach obigem in der That den Anschein, als ob hier eine gelb gefärbte Erde mit einem zwischen ca. 150 und 160 befindlichen

---

[1] *Compt. rend.* **102**, 395. — [2] *Compt. rend.* **111**, 474.

R^{III}-Werte vorliegt. Lecoq de Roisbaudren fand zuletzt Tr = 15 Hiernach müfste das Terbium ein Element mit einem Verbindu gewicht von ungefähr 50 sein.

Gegen die Existenz eines derartigen Grundstoffes erheben vom Standpunkte des periodischen Systems aus ernste Beden Nach den allgemeinen Eigenschaften der Terbinerde wird der befangene Beobachter das Terbium in die dritte oder vierte Gru einreihen. Doch ist ein Homologes der Skandinerde mit dem At gewicht ca. 150 nicht zulässig, solange nicht die mittleren Rei des periodischen Systems vermehrt werden. Ähnliches gilt, we man das Terbium als Homologes von Titan und Zirkon auffas will. Ebensowenig läfst sich das Terbium mit Selen und Tel zusammenstellen.

Existiert also wirklich ein Terbium mit dem ungefähren Äqui lente 50, so müssen die mittleren Reihen des periodischen Syste vermehrt werden. Es bietet daher die Bearbeitung der Frage n der Existenz eines Elementes mit dem Atomgewichte und den Eig schaften eines Terbiums, Tr = 150—160, besonderes theoretisc Interesse dar.

Experimenteller Teil.

Zur vorliegenden Untersuchung wurde zunächst ein Mate verwendet, welches aus Gadoliniten stammte. Die allgemeine V arbeitung desselben ist schon an anderer Stelle[1] gegeben. I schwächst basischen Anteile dienten zu der bereits veröffentlich Arbeit über die Erbinerde.[2] Wie dort erwähnt, wurde das Mate durch partielle Zersetzung der Nitrate auf drei Hauptteile verarbeit welche als Ytterbin-, Erbin- und Yttriamaterial bezeichnet wurd Diese drei Teile wurden sodann durch Fällen mit Anilin in we geistiger Lösung in eine grofse Anzahl von Fraktionen zerle welche nachstehend so geordnet sind, dafs die Basicität im Si der Nummerierung wächst. Es sei hier darauf hingewies dafs ebenso wie bei früheren Untersuchungen, so a bei dieser Arbeit die zu den Äquivalentbestimmun benutzten Präparate direkt vor Ausführung der Anal nochmals sorgfältigst gereinigt wurden. Alles Nähere Bezug auf Reinigung der Erden vor der Äquivalentbestimmung s „*Diese Zeitschr.* **3**, 48 und 49“.

---

[1] *Lieb. Ann.* **265**, 10—12. — [2] *Diese Zeitschr.* **3**, 353—369.

Ytterbinmaterial.

Fällungen:	1	2	4	7	8	Rest
	174.1	173.5	173	173.4	174.6	172.5.

Erbinmaterial.

Fällungen:	1	3	4	5	7	9	10
	171	170.8	168.9	164.1	160.2	149.5	129.5.

Yttriamaterial.

Fällungen:	1	3	4	6	7	8	11	Rest
	148.0	139.8	140.5	142.3	135.8	125.7	115.4	93.9.

Drückt man, um diese Zahlenreihen graphisch darzustellen, die Atomgewichte durch Ordinaten, die Stärke der Basicität durch Abscissen aus, so läfst sich durch Zusammenziehung der drei Reihen folgende Kurve erhalten:

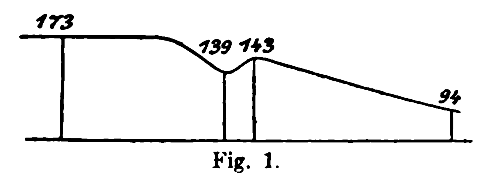


Fig. 1.

Zur Untersuchung über die Terbinerde erwies sich nun das Yttriamaterial sehr geeignet, da die schwächer basischen Oxyde desselben tief gelb gefärbt waren und in Lösung fast nur die X-Linien zeigten. Da jedoch die Quantität dieser Erden für die voraussichtlich langwierige Untersuchung zu gering erschien, wurde noch ein zweites Material herangezogen, welches wie das vorige aus Gadolinit stammte und der bisherigen Verarbeitung gemäfs die stärker basischen Ytter-erden, Terbin und Yttria, in gröfserer Menge enthielt.

Durch partielle Zersetzung der Nitrate in der Hitze wurde dieses Material in der Weise zerlegt, dafs der beim Auflösen der Schmelze im Wasser ungelöst bleibende Teil abfiltriert und das Filtrat nach dem Einengen abermals durch Erhitzen teilweise zersetzt wurde. So erhielt man die nachstehende Reihe, in der die Basicität der Erden von links nach rechts zunimmt.

1	2	5	9	11	12	14	16	18	22
148.5	139.3	132.1	118.2	121.1	127.1	114.6	114.1	112	112.8

oder graphisch dargestellt:

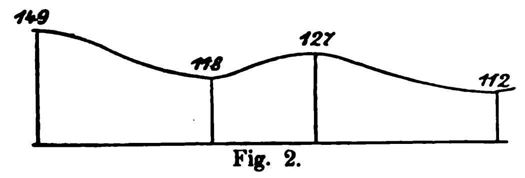


Fig. 2.

Die spektralanalytische Untersuchung zeigte, dafs das bei liegende Maximum vornehmlich die Holmium-(X-)linien enthi zugleich waren diese Oxyde tief gelb gefärbt, so dafs in densel ebenfalls ein zur Verarbeitung auf Terbinerde brauchbares Mate vorlag.

Diese beiden terbin- und holminreichen Erden (Figg. 1 unc wurden nun unter Berücksichtigung der Absorptionsspektra einzelnen Fraktionen sowie der Atomgewichtswerte, welche sich n Analyse der Erden ergeben hatten, vereinigt und durch fraktionierei Behandlung mit HCl-Anilin[1] schliefslich in eine Reihe von Fraktioi zerlegt, welche, im Sinne steigender Basicität geordnet, für ein I nach den Äquivalentbestimmungen folgende Atomgewichte ergabe

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
173	166.9	163.7	160.8	155.9	147.5	134.3	130	125	117.

Der nach zwei fraktionierten Lösungen ungelöste, also schwäch Teil aus No. 1 besafs das Atomgewicht 173.1, d. h. eine nur inn halb der Fehlergrenzen abweichende Zahl. Es ist daher unzweif haft, dafs No. 1 fast reines Ytterbin war. Die Farbe der Er war zudem nahezu weifs, nur mit einem gelblichen Schein.

Fraktion 2, 3 und 4, zusammen dem Gewichte nach etwa des ganzen Materiales, zeigten im Absorptionsspektrum sehr sta $Er\alpha = 654{,}7$ und $Er\beta = 523{,}1$, dazu noch einige X-Linien. Die Fraktionen enthielten also hauptsächlich Erbinerde.[2]

In den darauf folgenden Gliedern der Reihe traten die Erbin linien an Stärke immer mehr hinter den X-Linien zurück.

Um nun die Terbinerde aus den Fraktionen 6—10 zu isolier wurden die Erden derselben einzeln in ameisensaure Salze üb geführt und nach Marignacs und Delafontaines Vorschrift eingeen wobei sich das schwer lösliche Terbiumformiat ausscheiden soll was jedoch bei keiner der Fraktionen geschah. Besser schien z Ziele zu führen die Fällung mit Kaliumsulfat, wobei sich Ter nach den Angaben der eben genannten Forscher als in Kali sulfatlösung schwer lösliches Kaliumdoppelsulfat abscheidet. Du diese Methode wurden die Fraktionen 6—10 in Unterfraktionen folgenden Atomgewichten zerlegt; zugleich ward zur Orientier auch Fraktion 3 in gleicher Weise behandelt.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 3, 108—114.

[2] Auch dies ist bemerkenswert, da zu obigem Material nur Erden verwe worden waren, deren Spektrum die Erbiumlinien nur schwach zeigte.

	3		6		7		9
gefällt	nicht gefällt	gefällt	nicht gefällt	gefällt	nicht gefällt	gefällt	nicht gefällt
162.2	167.0	148.2	145.9	135.6	131.4	128.1	123.7.

Daraus, dafs in Fraktion 3 umgekehrt wie in den folgenden der durch Kaliumsulfat abgeschiedene Teil ein niedrigeres Atomgewicht zeigt, als der nicht gefällte, läfst sich auf die Gegenwart einer Erde schliefsen, welche durch Kaliumsulfat fällbar ist, und es müfste nach den bei der Untersuchung von Fraktion 3 und 6 erhaltenen Daten das Atomgewicht eines dieser Erde (vorausgesetzt, dafs dieselbe einheitlich ist) entsprechenden Elementes zwischen 162.5 und 148.2 liegen. Als jedoch der aus der Fällung von No. 3 ($R^{III} = 162.25$) durch erneute Einwirkung von Kaliumsulfat gefällte Teil mit den aus 6 gefällten vereinigt und dieses Material durch 4 Lösungen mit salzsaurem Anilin zerlegt wurde, zeigten die erhaltenen Fraktionen, den erhaltenen R^{III}-Werten nach zu schliefsen, keineswegs eine einheitliche Zusammensetzung. Man erhielt nämlich:

1. Lösung	3. Lösung	4. Lösung	Rest
142.3	149	153.1	156.2.

Wäre in diesem Materiale eine einheitliche Erde mit einem R^{III} = ca. 150 in gröfserer Menge vorhanden gewesen, so wären solche konstante Differenzen in den Atomgewichten der einzelnen Fraktionen nicht möglich. Da zudem die letzteren im Mittel nur 0.3 g Erde enthielten, so erschien es aussichtslos, hier weiter nach einer einheitlichen Erde zu suchen.

So war das gesamte Terbin-Holminmaterial aus 5 kg Gadolinit aufgearbeitet worden. Dasselbe besafs die charakteristische gelbe Farbe, war teilweise durch Kaliumsulfat fällbar und besafs ein schönes Holminspektrum. Es konnte kein Zweifel bestehen, dafs dasselbe die Terbinerde sowohl, als auch die Holminerde der neueren Forschung enthalten hatte. Trotzdem war es nicht gelungen, hier eine Erde zu isolieren, welche sich gegen das salzsaure Anilin widerstandsfähig zeigte. Giebt es wirklich ein einheitliches Terbin, so konnte dasselbe jedenfalls nur in sehr kleinen Quantitäten in dem verwendeten Materiale enthalten sein. Ein sicheres Urteil in der Frage, ob die Terbinerde einen einheitlichen Körper darstellt oder nicht, läfst sich nur dann gewinnen, wenn man dieselbe von den Eigenschaften und ungefähr dem Verbindungsgewichte, wie es von Marignac und Lecoq de Boisbaudran angegeben wurde, in etwas gröfserer Menge erhalten hat.

Zur Erreichung dieses Zieles wurden die Fraktionen verwende welche bei der Untersuchung über das Holmium[1] aus einem Material das wir der Güte des Herrn L. NILSON verdankten, abgesond waren. Wie in der citierten Abhandlung mitgeteilt ist, wurde du Fraktionieren von Holmin-Terbin-Erden mit salzsaurem Anilin e Anzahl von Erden erhalten, welche, im Sinne abnehmender Basic geordnet, folgende Reihe ergab:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		131	137.2	144.4	152.1	155	158.3	158.6	158.[illegible]

11	12	13	14
161.4	161.6	161.5	161.8.

Dabei ist die Konstanz der Werte von Frakion 8, 9 und 1 einerseits, 11, 12, 13 und 14 andererseits zu beachten. Die letztere Fraktionen wurden, wie früher beschrieben, zur weiteren Untersuchu der Holminerde verwendet. Die Oxyde von 8, 9 und 10 waren tief gel gefärbt, nach dem Glühen im Wasserstoffstrome weifs. Das wasse freie Sulfat war rein weifs, ohne einen rötlichen Schein. Doc verriet das Absorptionsspektrum die Anwesenheit von Holmiu Was die Atomgewichte anlangt, so stimmen diese mit dem vo LECOQ für die dunkelste Terbinerde erhaltenen Wert, $R^{III} = 159.4$ hinreichend überein.

Es lag also hier eine Erde vor, die von der Terbinerde LECO und MARIGNACS sicherlich eine grofse Menge enthielt. Um dieselb möglichst von Beimengungen zu befreien und um zugleich auch no aus anderen Fraktionen die Terbinerde auszuziehen, wurde in d von DELAFONTAINE eingeführten Weise verfahren. Danach läfst si die Terbinerde von der Ytter- und der Erbinerde trennen auf Gru der Schwerlöslichkeit ihres ameisensauren Salzes. Die Fraktionen 5, 6 und 7 wurden daher durch Fällen mit Ammoniak in Hydroxy übergeführt und diese nach dem Auswaschen in Ameisensäure gelös Beim langsamen Einengen dieser Lösung auf dem Wasserbad schieden sich weifse, den Gefäfswandungen fest anhaftende Krusten ab, welche nach dem Auswaschen und Verglühen tief gelbe Erden hinterliefsen. Dabei zeigten die gefällten und die nicht gefällte Teile der einzelnen Fraktionen folgende Atomgewichte:

Fraktion 4		Fraktion 5		Fraktion 6		Fraktion 7	
gefällt	gelöst	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst
139.5	135.3	148.8	139.6	155.0	150.4	157.9	152.

[1] Cfr. *Diese Zeitschr.* 8, 407—414.

Nun wurde die aus 4 gefällte Erde nochmals als Form gefällt, diese Fällung wurde mit der Fällung von No. 5 vereinigt et so dafs schliefslich die durch Ameisensäure am leichtesten fällba Erde in der Fällung No. 7 angehäuft war. Drei aufeinanderfolgend fraktionierte Fällungen dieses Materiales als ameisensaures Salz er gaben die Atomgewichtsreihe: 158.4, 158.52, 158.37 — also übereinstimmende Werte.

Ein weiteres Mittel, um die Terbinerde auf ihre Reinheit zu prüfen und von der sie begleitenden Ytter- und Erbinerde zu trennen, besteht darin, dafs man die koncentrierte Chloridlösung derselben mit Kaliumsulfat sättigt und noch Krystalle des letzteren Salzes zugiebt.

Am zweckmäfsigsten erwies sich im vorliegenden Falle folgender Modus: Die Chloridlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, um zu verhindern, dafs aus dem durch Eindampfen möglicherweise entstandenen basischen Chlorid durch Einwirkung von Kaliumsulfat sich basisches Sulfat bilde. Dann wurde eine heifs gesättigte Kaliumsulfatlösung zugefügt, welche etwa das 20fache Gewicht K_2SO_4 enthielt, als die zu fällende Lösung Erdchlorid. Die anfangs klare Mischung trübte sich beim Koncentrieren und schied schliefslich auch in der Hitze krystallinische Krusten von K_2SO_4 ab; alsdann liefs man erkalten. Nach etwa 12 Stunden wurde filtriert. Dieses Verfahren wurde stets mit gutem Erfolge angewendet, wenn es sich darum handelte, Erden, deren Doppelsulfate in Kaliumsulfatlösung schwer löslich sind, zu entfernen. Im vorliegenden Falle war das Verhältnis der ausgeschiedenen Erde zu der in Lösung gebliebenen mit Absicht sehr hoch gewählt, nämlich 7 : 1. Die Atomgewichte waren:

in Kaliumsulfatlösung	nicht gelöst	gelöst
	158.5	158.35.

Diese Erde war also durch Kaliumsulfat, wie auch durch Ameisensäure nicht mehr zerlegbar.

Die Schwerlöslichkeit des Kaliumdoppelsulfates, wie die des ameisensauren Salzes sind auch von Delafontaine, Marignac und von Lecoq zur Trennung der Terbinerde von den anderen Erden, welche nach den sonst gebräuchlichen Verfahren schwer entfernbar sind, benützt worden. Da nun durch beide Mittel unsere Erde nicht mehr zerlegt werden konnte, so folgt daraus, dafs dieselbe den höchsten bisher erreichbaren Grad von Reinheit besafs. Verglichen

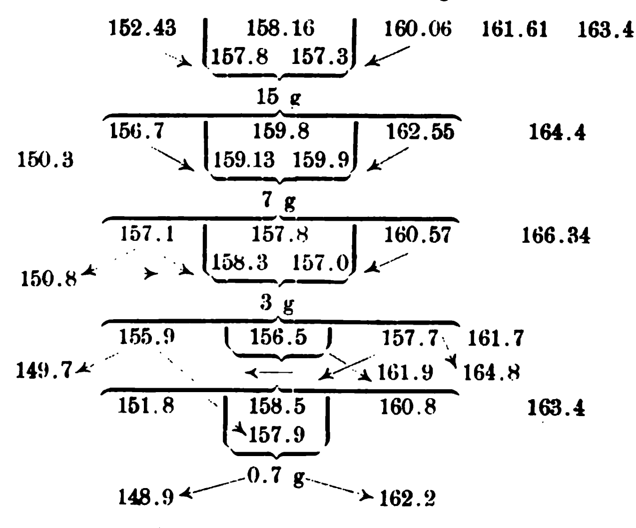
1	2	3	4
155.9	156.5	157.7	161.7.

Aus 3 wurde eine Lösung genommen, wobei der ungelöste Te 164.8 hatte. Aus dieser Lösung nahm man noch eine Lösung; de hierbei gefällte Teil zeigte $R^{III} = 161.9$, und der gelöste Teil kam zu 2(=156.5). Die aus diesem Material erhaltenen Fällungen besafsen folgende Atomgewichte:

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
163.4	160.8	158.5	151.8.

Aus 1 der vorletzten Reihe ($R^{III} = 155.9$) hatte die Lösung $R^{III} = 149.7$, die Fällung 157.9. Diese kam zur 3. Fällung der letzterwähnten Reihe ($R^{III} = 158.5$). Das Gewicht dieser Erden betrug 0.7 g. Aus diesen wurde nun eine Fällung erhalten, aus dem gelöst gebliebenen Teil abermals eine Fällung von $R^{III} = 162.2$; der hierbei gelöst gebliebene Teil hatte $R^{III} = 148.9$. Damit war also die Gesamtmenge der Terbinerden von $R^{III} = 158$ zerlegt worden in solche, deren Atomgewicht einerseits bei 150, andererseits bei 162 lag. Eine schematische Darstellung des obigen analytischen Ganges sei hier gegeben. Die Pfeile sollen hierbei die beiden Operationen der Lösung und der Fällung ausdrücken, je nachdem dieselben nach links

Zerlegung der Terbinerde ($Tr^{III} = 158.6$), welche durch Fraktionieren mit Ameisensäure und Kaliumsulfat nicht mehr zerlegt werden konnte.



←--- bedeutet, dafs aus der betreffenden Fraktion eine Lösung,
-- ➤ dagegen, dafs eine Fällung genommen wurde.

nach rechts gewendet sind. Durch Einklammern soll die Ver- gung der betreffenden Fraktionen ausgedrückt werden.

Man wird hierbei bemerken, dafs die Zerlegungen gegen den ufs zu schneller erfolgen, als im Anfange. Der Grund dafür sich vielleicht darin suchen, dafs die verarbeiteten Erdmengen kleinere waren, als im Anfange, und dafs eine höhere Koncen- ion der Erdchloridlösung dem Erfolge anfangs weniger günstig wirkt. essen wurde auch an anderem Orte, wo dieser Grund wegfiel, Beobachtung gemacht, dafs die Leichtigkeit, mit der sich ein terial zerlegen läfst, zunimmt mit der Anzahl der Operationen. vorzügliches Beispiel hierfür bietet auch die früher bei der rstellung des Terbinmateriales beobachtete Konstanz der Atom- richte durch 3 Fraktionen (pag. 36) trotz wiederholter Behandlung demselben Reagens, welches später die Zerlegung bewirkte. Es tet diese Erscheinung auf eine gegenseitige Einwirkung der len aufeinander hin, derart, dafs bei einem bestimmten Mengen- hältnisse ein Gleichgewichtszustand hervorgebracht wird, der an- glich das Gemenge als ein einheitliches Ganzes und die Trennung unmöglich erscheinen läfst. Ist dieser Punkt überwunden, so gt eine solche Erde mehr und mehr das Verhalten eines Gemenges.

Es ist demnach bewiesen, dafs die Erde, welche die für das bin nach der neueren Forschung als charakteristisch angesehenen enschaften am stärksten zeigt und deren Element ein Atom- richt = 159.8 besitzen soll, keinen einheitlichen Körper, sondern Gemenge von Oxyden darstellt, deren Urstoffen Atomgewichte erseits unter 150, andererseits über 160 (bei Annahme der Drei- tigkeit derselben) aller Wahrscheinlichkeit nach zukommen.

Was die Komponenten der im vorhergehenden zerlegten Terbin- e anlangt, so liefse sich behaupten, dafs die Anteile mit niedrigem ivalent Marignacs Terbium mit $R^{III} = 148.5$ enthielten. Doch Marignac sein Terbin ebenfalls durch Fällen mit Ameisensäure einigt, und es ist aus dem vorhergehenden, pag. 37, ersichtlich, s in dieser Weise erst bei $R^{III} = 158$, wie auch Lecoq fand, ein stanter Punkt zu erreichen ist. Hiernach scheint Marignac ne einheitliche Erde in Händen gehabt zu haben. Immerhin chien es ratsam, in dieser Richtung weitere Versuche durch- führen.

Zu diesem Zwecke wurden die aus dem ursprünglich einheitlich cheinenden Terbin erhaltenen Fraktionen mit $R^{III} = 150.3$, 150.8.).7 und 148.9 vereinigt. Eine Lösung aus diesem Materiale

zeigte $R^{III} = 145.8$ eine Fällung $R^{III} = 156.2$. Die zwischen beid liegende Fraktion von $R^{III} = 148.2$ wurde durch zwei Fällungen zer legt. Die Atomgewichte waren:

1. Fällung	2. Fällung	Rest
153.33	150.37	141.66.

Dadurch wird die Existenz eines Terbiums mit $R^{III} = 148.5$ sehr unwahrscheinlich. So war denn aus den stärker basischen Fraktionen der anfänglich homogen erscheinenden Terbinerde kein Terbin isolierbar, welches als das Oxyd nur eines Elementes hätte aufgefafst werden können.

Um nun in dieser Hinsicht auch die schwächer basischen, an das Holmin sich anreihenden Erden mit höherem $R^{III} \geqq 160$ zu prüfen, wurden diejenigen Fraktionen verwendet, welche bei der Zerlegung der Terbinerde von 158.4 erhalten worden waren, und deren Atomgewichte von 160.57 bis 166.34 stiegen. Indem die dem Atomgewichte nach zusammengehörigen Erden vereinigt wurden, gelangte man zu einer aus 10 Gliedern bestehenden Reihe, in welcher No. 1 stärker basische Oxyde enthielt, als No. 2, dieses stärker basische, als No. 3 etc. Die weitere Verarbeitung geschah in der Weise, dafs No. 1 zu $^{2}/_{3}$ mit salzsaurem Anilin gelöst und der nicht gelöste Teil mit No. 2 vereinigt wurde. Hieraus kam die Fällung zu No. 3 etc. bis zu No. 10. Aus dieser wurde eine Lösung zu 9 gegeben etc. Nachdem dieses Doppelverfahren dreimal wiederholt worden war, zeigten die Atomgewichte folgende Werte:

1	2	4	5	6	7	8	9	10
151.9	158.7	163.77	164.95	164.15	163.95	161.5	171.3	166.2

oder graphisch ausgedrückt:

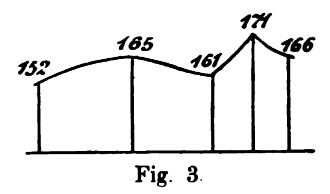


Fig. 3.

Höchst auffallend ist aber der Verlauf obiger Kurve, aus welchem sich unmittelbar ersehen läfst, dafs die aus der ursprünglichen Terbinerde erhaltenen, schwächer basischen Erden keinen einheitlichen Körper darstellen. Man möchte glauben, dafs statt dessen mindestens vier neue einheitliche, zum Teil gefärbte Oxyde anzunehmen seien, entsprechend den beiden Maxima und Minima der Kurve. Dies ist jedoch aus folgenden Gründen unwahrscheinlich.

ie spektralanalytische Untersuchung zeigte, dafs von No. 4 an
lmium-Linien mit unerwarteter Intensität auftraten. Gleichzeitig
en die Oxyde nicht mehr eine tief gelbe, sondern eine rötlich
Farbe, wie sie bei den schon besprochenen Erden der Holmin-
beobachtet wurde. Hiernach ist es wahrscheinlich, dafs die
hen Körper dieser letzteren zuzurechnen sind, wie dies auch
en Atomgewichten[1] zu schliefsen ist. Sorgfältig angestellte
che ergaben, dafs die Intensität der Absorptionsmaxima in
aktionsreihe nur eine einseitige Änderung in der Weise erfuhr,
ie mit ? bezeichnete Linie mit einer Wellenlänge von 539.9 von
an schwächer wurde bis No. 9, wo sie der benachbarten Er-β-
ungefähr gleich wurde; sonst waren keine Unterschiede zu
ken. Es zeigten sich also nicht die Beziehungen zwischen
esultaten der gewichtsanalytischen und der spektralanalytischen
de, welche hätten stattfinden müssen, wenn an Stelle der
nen Maxima und Minima gefärbte einheitliche Erden anzu-
n gewesen wären. In einer ferneren Mitteilung sollen diese
einungen zusammen mit der Natur der Erden des Erbins und
ns noch kurz besprochen werden.

o unwahrscheinlich es nun schliefslich noch war, dafs eventuell
der zuletzt aufgeführten Fraktionsreihe mit $R^{III} = 158.7$ eine
tliche Erde enthalten könne, so wurde doch, um die Ab-
heit einer solchen zu konstatieren, auch diese Fraktion durch
einmalige Behandlung mit salzsaurem Anilin in zwei Teile zer-
Die Atomgewichte waren:

gelöster Anteil $R^{III} = 152.2$
nicht gelöster Anteil $R^{III} = 162.74$.

Auch diese Zahlen liefern einen neuen Beweis für die Nicht-
nz der Terbinerde mit $R^{III} = 159.8$. Wir besitzen demnach zur
keinerlei Anhaltspunkte, die Existenz eines Elementes Terbium
nne der neueren Forschung anzunehmen.

hemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

[1] Vergleiche die früher aufgeführten Kurven der Holminerden. Dieselben
den Verlauf wie die oben angegebenen.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1893.

Zur Kenntnis der basischen Metallsulfite.

Von

KARL SEUBERT und M. ELTEN.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen).

Mit einer Figur im Text.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt,[1] dafs beim Zusammenbri
von Zinksulfat mit Natriumsulfit in molekularem Verhältnis je
der Konzentration und Temperatur der Lösung Sulfite verschie
Zusammensetzung ausfallen, deren basischstes der Formel 2Zn
$3Zn(OH)_2$ entspricht und somit dem gewöhnlichen basischen
karbonat $2ZnCO_3 . 3Zn(OH)_2$ analog ist. Diese Beobachtung legt
Gedanken nahe, auch für andere Metalle den Verlauf dieser R
tion zu studieren, also festzustellen, ob die doppelte Umset
zwischen Metallsalz und Natriumsulfit normal verläuft nach
Schema:

$$2\overset{I\,I}{MR} + Na_2SO_3 = \overset{I}{M}_2SO_3 + 2Na\overset{I}{R},$$

worin $\overset{I}{M}$ ein einwertiges Metall oder die äquivalente Menge
mehrwertigen, $\overset{I}{R}$ einen einwertigen Säurerest oder die äquiva
Menge eines mehrwertigen bezeichnet, oder ob und in wel
Umfange die sekundäre Reaktion:

$$\overset{I}{M}_2SO_3 + 2HOH = 2\overset{I}{M}OH + H_2SO_3,$$

d. h. die Abspaltung von schwefliger Säure und die Bildung von
oder minder basischem Salz eintritt.

Es erschien ferner von Interesse, die Zusammensetzung de
erhaltenen Sulfite mit jener der Karbonate des nämlichen Met
zu vergleichen und zu ermitteln, ob die für das Zink beobach
Analogie beider sich auch bei anderen Metallen wiederfindet.
in der Litteratur vorhandenen Angaben gestatten eine Beantwo
dieser Frage nur zum Teil, da die entsprechenden Versuche
die Darstellung der normalen Sulfite zum Zweck hatten und
entsprechend geleitet wurden.

[1] KARL SEUBERT, *Arch. der Pharm.* **229**, 316.

Umfassendere Angaben über Darstellung und Zusammensetzung von Metallsulfiten verdanken wir namentlich MUSPRATT,[1] RAMMELSBERG,[2] FORDOS und GÉLIS[3] und in neuerer Zeit A. RÖHRIG.[4]

J. S. MUSPRATT hat auch auf Anregung LIEBIGS die Zusammensetzung und Krystallform der Sulfite und Karbonate einer Vergleichung unterzogen.

„Kohle und Schwefel", sagt er, „gleichen sich in vieler Beziehung, warum sollte sich diese Ähnlichkeit nicht bis auf die Salze der genannten Sauerstoffverbindungen derselben erstrecken, welche dieselbe atomistische Konstitution besitzen?" MUSPRATT konnte, wie die von ihm[5] gegebene Zusammenstellung zeigt, fast durchgehends in der Zusammensetzung der Sulfite und Karbonate eine Übereinstimmung feststellen, seine Untersuchung erstreckte sich jedoch, soweit die erhaltenen Produkte analysiert wurden, fast nur auf die normalen Sulfite, und die von ihm angewendete Darstellungsmethode ist nur in wenigen Fällen die von uns gewählte der doppelten Umsetzung in neutraler Lösung. Das Gleiche gilt von den Versuchen von FORDOS und GÉLIS und von RAMMELSBERG. RÖHRIG unternahm seine Arbeit zu dem Zweck, die sich zum Teil widersprechenden älteren Angaben auf Grund neuer Versuche sicher zu stellen. Dabei wurde namentlich auch die Darstellung saurer Sulfite in Betracht gezogen. Die Ergebnisse dieser und anderer Arbeiten aus früherer Zeit sollen, soweit sie auf unser Thema Bezug haben, bei den betreffenden Verbindungen Erwähnung finden.

Methode der Untersuchung.

I. Die Darstellung der Sulfite.

Die Darstellung der Sulfite geschah, wo irgend möglich, in der Weise, dafs die wässerige Lösung eines normalen Salzes des betreffenden Metalles mit der äquivalenten Menge von Natriumsulfit, gleichfalls in wässeriger Lösung, zusammengebracht wurde. Um eine Bildung von Doppelsalzen zwischen dem entstandenen Metallsulfit und Natriumsulfit möglichst zu verhüten, wurde die Lösung des letzteren in jene des Metallsalzes unter Umschwenken eingegossen.

Zur Verwendung kamen möglichst reine Präparate von krystallisiertem Natriumsulfit, die jedoch neben wechselnden Mengen von

---

[1] *Lieb. Ann.* **50**, 259. — [2] *Pogg. Ann.* **67**, 247.
[3] *Compt. rend.* **16**, 1070. — [4] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 217.
[5] *Lieb. Ann.* **50**, 292.

Krystallwasser auch einen geringen Gehalt an Sulfat aufwi
Ihr Gehalt an Sulfit wurde jodometrisch festgestellt und auf w
freies Sulfit Na_2SO_3 umgerechnet. Es ergab sich so für zwei
schiedene Präparate ein Gehalt von 40%, bezw. 47% Na
ungefähr den Formeln $Na_2SO_3 . 10H_2O$ und $Na_2SO_3 . 7H_2O$ entsprec

Zur Umsetzung mit Natriumsulfit dienten namentlich die S
oder, wo dies wegen Schwerlöslichkeit derselben oder aus an
Gründen nicht thunlich war, die Chloride und Nitrate.

Das Auswaschen der Niederschläge geschah, wo irgend stat
mit Wasser, und zwar bis zum Verschwinden der Schwefels
bezw. Chlor- oder Salpetersäurereaktion im Waschwasser ode
Niederschlage. Nur wo eine relative Leichtlöslichkeit des S
oder dessen grofse Neigung zur Oxydation es erforderten,
das Waschwasser allmählich durch Alkohol ersetzt und das
waschen mit diesem vollendet.

Die Konzentration wurde in der Mehrzahl der Fälle so ge
dafs entweder ein Molekulargewicht des betreffenden Salzes in
men im Liter enthalten war („normale Lösung") oder 1/10 Molel
gewicht im Liter („1/10normale Lösung"). Von dieser Regel
nur in einzelnen Fällen aus bestimmten Gründen, die namentl
den Löslichkeitsverhältnissen der betreffenden Verbindungen
abgewichen. Die Fällungen geschahen teils in der Kälte und
meist bei der Zimmertemperatur von etwa 15°, teils in der
hitze. Nur in letzterem Falle wurde das Auswaschen mit wa
Wasser bewerkstelligt. Die Niederschläge wurden auf dem
filter gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum
Schwefelsäure getrocknet, falls nicht ihre Veränderlichkeit die
lyse in feuchtem Zustande notwendig machte.

II. Die Methode der Analyse.

Die Analyse der Niederschläge, anscheinend hier eine
einfache und gleichförmige Aufgabe, gestaltete sich in der Ausfül
doch recht verschieden, je nach der Natur des betreffenden Met

Die Bestimmung der schwefligen Säure geschah zwar
auf jodometrischem Wege mittelst 1/10 n-Jodlösung, litt j
unter dem Übelstand, dafs die Jodlösung zu der angesäuerten
lösung des Sulfits gegeben werden mufste, statt umgekehrt,
für den normalen Verlauf der Reaktion

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$

wünschenswert ist.[1] Die Abänderung des Verfahrens dahin, die angesäuerte Lösung des Sulfits aus der Bürette in die Jodlösung fliefsen zu lassen, mufste aufgegeben werden, da zweifellos Verluste an schwefliger Säure durch Oxydation und Verdunstung eintraten. Meist geschah die Bestimmung in der Weise, dafs die abgewogene Probe des Sulfits in ein Becherglas gegeben, eine mehr als genügende Menge $^1/_{10}$n-Jodlösung zugefügt, verdünnt und dann unter Umrühren angesäuert wurde; der Überschufs an Jodlösung wurde zurücktitriert. In manchen Fällen traten auch noch störende Nebenreaktionen zwischen dem Metall und der Jodlösung ein.

Zuverlässiger erwies sich die Bestimmung der schwefligen Säure auf gewichtsanalytischem Wege als Baryumsulfat, nach vorhergegangener Oxydation mittelst bromhaltiger Salzsäure, nachdem zuvor die Abwesenheit von Sulfat in dem zu analysierenden Salze festgestellt war. In manchen Fällen konnte die Bestimmung der schwefligen Säure mit der des Metalles vereinigt werden, indem das Sulfit mit Schwefelsäure abgeraucht und das entstandene Sulfat gewogen wurde; natürlich war dies nur dann zulässig, wenn neben der schwefligen Säure keine andere flüchtige Substanz zugegen war.

Zuweilen konnte die schweflige Säure besser indirekt bestimmt werden durch Erhitzen der abgewogenen Probe der Substanz mit starker Salzsäure und einer bekannten Menge Kaliumchlorat im Kölbchen; das entwickelte Chlor wurde in Jodkaliumlösung aufgefangen und aus dem Defizit an freiem Jod, bezw. Chlor, gegenüber der aus dem Kaliumchlorat berechneten Menge die schweflige Säure gefunden.

Die Bestimmung der Metalle geschah nach den Methoden, die für den vorliegenden Fall als die zweckmäfsigsten erschienen; sie sollen unten bei den betreffenden Verbindungen kurz angegeben werden.

Bei Niederschlägen, die während des Trocknens erhebliche Zersetzungen erfuhren, wurde auf das Abwägen im trockenen Zustande verzichtet und nur das gegenseitige Verhältnis zwischen Metall und schwefliger Säure in dem feuchten Niederschlage festgestellt. Auch die Analyse der trockenen Niederschläge beschränkte sich auf die Ermittelung des Gehaltes an Metall und an schwefliger Säure. Es liefs sich so die normale oder basische Natur der Fällung leicht erkennen, ohne dafs zu der umständlichen Bestimmung des manchen Zufälligkeiten unterworfenen Wassergehaltes gegriffen werden mufste.

---

[1] Volhard, *Lieb. Ann.* **242**, 113.

Bei der Vergleichung der Sulfite mit den Karbonaten konn[te] zum gröfsten Teile die vorhandenen Litteraturangaben benutzt werde[n], nur in einzelnen Fällen erschien eine Kontrolle oder Ergänzu[ng] derselben wünschenswert. Auch hier wurde das gegenseitige Ve[r]hältnis zwischen Base und Säure durch direkte Bestimmung beide[r] ermittelt, und zwar die Kohlensäure durch Austreiben mit Säure un[d] Auffangen in Natronkalkröhren in der von CLASSEN[1] angegebenen Anordnung des Apparates.

Die Versuchsergebnisse im einzelnen.

Nachstehend folgen die Angaben über die Ausführung de[r] Versuche und die Ergebnisse der Analysen in thunlichster Kürze; in gröfserer Ausführlichkeit sind dieselben an anderer Stelle be[schrieben].[2] Die Anordnung ist nach Familien und Gruppen de[s] natürlichen Systems gewählt.

Familie I, Gruppe A: Li, Na, K (Rb, Cs).

Die Sulfite der Alkalien kamen für den vorliegenden Zwe[ck] nicht in Betracht, da sie sämtlich normal und in Wasser lösli[ch] sind, wie auch die Karbonate dieser Gruppe.

Gruppe B: Cu, Ag, (Au).

Kupfer.

Bei der Umsetzung von Cuprisalzen, auf welche sich die Untersuchung beschränkte, mit Natriumsulfit kann die Reaktion in verschiedener Richtung verlaufen. Zunächst konnte sich der Vorgang normal abspielen nach der Gleichung:

$$CuSO_4 + Na_2SO_3 = CuSO_3 + Na_2SO_4.$$

Es würde so das normale Cuprisulfit, $CuSO_3$, entstehen, das nach MILLON und COMMAILLE[1] beim Eintragen von Kupferhydroxyd in mit Schwefeldioxyd gesättigten absoluten Alkohol als grüner, unlöslicher Niederschlag erhalten wird; nach BERTHIER[2] ist in der grünen Lösung von Kupferkarbonat in wässeriger schwefliger Säure das Salz $4CuSO_3.7H_2O$ enthalten.

Je $^1/_{10}$ Molekulargewicht krystallisiertes Kupfersulfat (= 24.87 g $CuSO_4.5H_2O$) und Natriumsulfit (= 12,58 g Na_2SO_3) wurden zum Liter gelöst und die so erhaltenen $^1/_{10}$normalen Lösungen, nach vorheriger Abkühlung auf 3°, zusammengegossen. Der erhaltene

---

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* **15**, 288.

[2] M. ELTEN, *Zur Kenntnis der basischen Metallsulfite.* Inaug.-Dissert. Tübingen. 1893.

[3] *Compt. rend.* **57**, 820. — [4] *Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, 81.

moosgrüne Niederschlag wurde, da er stark zur Oxydation neigte, nach dem Auswaschen noch feucht der Analyse unterworfen.

Die Bestimmung der schwefligen Säure geschah nach der Oxydation mit Brom und Salzsäure als Baryumsulfat, diejenige des Kupfers durch Fällen mit Natronlauge, nach Entfernung des Barytüberschusses mit Schwefelsäure.

Auf 0.0930 g $BaSO_4$, entsprechend 0.03193 g SO_3, wurden erhalten 0.0595 g CuO, entsprechend 0.04752 g Cu.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis zwischen Kupfer und schwefliger Säure in der erhaltenen Verbindung wie 1.881 : 1. Das Salz enthielt somit annähernd zwei Atome Kupfer auf einen Rest SO_3 der schwefligen Säure. Dies konnte daher rühren, daſs, analog wie dies beim Karbonat geschieht, eine Abspaltung von Säure unter Bildung von basischem Salz stattgefunden hatte:

$$2CuSO_4 + 2Na_2SO_3 + 2HOH = CuSO_3.Cu(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + H_2SO_3.$$

Es konnte aber auch eine Bildung von Oxydulsalz stattgefunden haben, entsprechend der Gleichung:

$$2CuSO_4 + 2Na_2SO_3 + HOH = Cu_2SO_3 + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Gegen die letztere Annahme spricht sowohl die grüne Färbung des Niederschlages (Cu_2SO_3 ist mennigrot, nach einer anderen Angabe weiſs), als auch das Verhalten des Salzes gegen verdünnte Schwefelsäure, in welcher es sich fast ohne Rückstand löste, während Cuprosulfit hierbei metallisches Kupfer zurücklassen würde. Die Frage läſst sich aber auch durch Untersuchung des Filtrates vom Niederschlage entscheiden; ist basisches Cuprisulfit entstanden, so findet sich die Hälfte der schwefligen Säure in der Lösung, während bei der Bildung von Cuprosulfit Schwefelsäure gebildet wird.

Der Versuch wurde mit $^1/_{10}$normalen Lösungen wiederholt und in einem Teile des Filtrates die schweflige Säure durch direkte Titrierung mit Jodlösung, in einem anderen durch Austreiben mittelst Kochen mit Salzsäure und Auffangen in überschüssiger $^1/_{10}$n-Jodlösung bestimmt. Zur Vermeidung von Oxydation wurde die Zersetzung in einem mit Wasserstoff gefüllten Apparate vorgenommen.

Es ergaben sich nach dem ersten Verfahren 0.3605 g, nach dem zweiten, hier zuverlässigeren 0.3760 g SO_3 auf je 100 ccm der $^1/_{10}$normalen Lösungen oder $^1/_{100}$ Molekulargewicht der betreffenden Salze. Der feucht analysierte Niederschlag enthielt 0.1167 g SO_3 auf 0.1650 g Cu, was einem Atomverhältnis $Cu:SO_3 = 1.787:1$ entspricht.

Angewandt waren je 10 Mol. der Salze, ausgedrückt in Milligrammen; davon waren im Filtrat enthalten 376/79.86 = 4.7 Mol. SO_3, der Rest von 5.3 Mol. aber im Niederschlage. Es war also,

da annähernd die Hälfte der schwefligen Säure im Filtr andere im Niederschlage enthalten war, die Reaktion in der sache nach der Gleichung verlaufen:

$$10CuSO_4 + 10Na_2SO_3 = 10Na_2SO_4 + \text{Niederschlag} + 4.7H_2SO_3,$$

und der Niederschlag enthielt auf 10 Atome Cu 5.3 Mol. SO 1.887 Atome Cu auf 1 SO_3, und zwar waren diese als basisches O vorhanden.

Eine Wiederholung des Versuches mit Lösungen von g Konzentration, aber diesmal in Zimmerwärme, lieferte ein Sal Atomverhältnis Cu : SO_3 = 1.72 : 1.

0.2665 g Substanz ergaben 0.2644 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0907 34.03 % SO_3 und 0.1547 g CuO, entsprechend 0.1235 g oder 46.34 % Cu

Aus normaler Lösung fiel bei gewöhnlicher Temperat Niederschlag mit einem Kupfergehalt von 46.02 %, also de genannten gleich; die Wiederholung des Versuches, wobei zu meidung von Oxydation die Fällung in einem mit Was gefüllten Apparate vorgenommen wurde, hatte fast das Ergebnis.

1. 0.2328 g Substanz lieferten 0.1342 g Cu_2S, entsprechend 0.10714 46.02 % Cu.

2. 0.3532 g Substanz ergaben 0.3518 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1207 34.19 % SO_3, und 0.2025 g CuO, entsprechend 0.1617 g oder 45.78 % (

Die Atomverhältnisse sind hier Cu : SO_3 = 1.69 : 1.

Die Zusammensetzung dieser Salze entspricht annähern Formel $4CuSO_3 . 3Cu(OH)_2 . 5H_2O$:

	Berechnet		Gefunden		
7Cu	442.26	46.39 %	46.34	46.02	45.78 %
$4SO_3$	319.44	33.51 „	34.03	—	34.19 „
6(OH)	101.76	10.68 „		—	
$5H_2O$	89.80	9.42 „		—	
	953.26	100.00 „			

Die analog dargestellten Cuprikarbonate haben die Zusa setzung $CuCO_3 . Cu(OH)_2 . H_2O$ und $CuCO_3 . Cu(OH)_2$ (Malachit also basischer.

Beim Kochen der Filtrate dieser Niederschläge entwi sich beträchtliche Mengen schwefliger Säure, die Flüssigkeit sich zu trüben, und nach einiger Zeit setzten sich schön rot glänzende Krystalle von Chevreulschem Salz zu Boden.

0.2130 g Substanz gaben 0.2600 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0892 41.90 % SO_3, und 0.1340 g CuO, entsprechend 0.1070 g oder 50.22 % (

Bei Anwesenheit von freier schwefliger Säure erleiden die genannten Oxydsalze eine teilweise Reduktion; so fielen in einem [Ver]suche, in welchem der Kupferlösung eine Lösung von schwefliger [Sä]ure und dann erst die Natriumsulfitlösung zugefügt war, beim [Er]wärmen sofort die roten Krystalle des CHEVREULschen Salzes.

Die Analyse ergab aus 0.4319 g Substanz 0.2677 g Cu_2S, entsprechend [...]37 g oder 49.48 % Cu.

	Berechnet für $Cu_2SO_3.CuSO_3.2H_2O$		Gefunden	
3Cu	189.54	49.21 %	50.22	49.48 %
$2SO_3$	159.72	41.47 „	41.90	—
$2H_2O$	35.92	9.32 „	—	—
	385.18	100.00 „		

Silber.

Das normale Silbersulfit Ag_2SO_3 entsteht sowohl auf Zusatz von [sch]wefliger Säure zu einer Lösung von Sibernitrat,[1] wie durch [do]ppelte Umsetzung zwischen Silbernitrat und Natriumsulfit[2] nach [de]r Gleichung

$$2AgNO_3 + Na_2SO_3 = Ag_2SO_3 + 2NaNO_3.$$

$^2/_{100}$ Mol.-Gew. Silbernitrat ($2 \times 1.6955 = 3.39$ g) und $^1/_{100}$ Mol.-[G]ew. Natriumsulfit (1.26 g) wurden je auf 30 ccm gelöst und diese [$^1/_3$]normalen Lösungen bei Zimmertemperatur zusammengegossen. [D]er entstandene weifse Niederschlag wurde möglichst rasch gewaschen [u]nd getrocknet, färbte sich aber gleichwohl bald blaugrau.

Zur Bestimmung des Silbers wurde das Salz im Wasserstoffstrome im [Ro]seschen Tiegel geglüht und das metallische Silber gewogen; die Bestimmung [a]ls Chlorsilber ergab stets zu niedrige Werte, offenbar infolge von Reduktions-[w]irkungen der bei der Lösung des Salzes in Säuren auftretenden freien [s]chwefligen Säure.

0.4477 g Substanz lieferten 0.3245 g oder 72.48 % Ag; eine andere Probe [a]us 0.1171 g Substanz 0.0850 g oder 72.65 % Ag.

0.3545 g Substanz ergaben 0.2810 g $BaSO_4$, entsprechend 0.09647 g oder [2]7.21 % SO_3.

Die Zusammensetzung des Salzes ist in der That diejenige des [n]ormalen Silbersulfits:

	Berechnet für Ag_2SO_3		Gefunden	
Ag_2	215.32	72.94 %	72.48	72.65 %
SO_3	79.86	27.06 „	27.21	
	295.18	100.00 „	99.69	

[1] MUSPRATT, *Lieb. Ann.* **50,** 286.

[2] BERTHIER, *Ann. Chim. Phys.* [3] **7,** 82.

Aus Silbernitrat und Alkalikarbonat entsteht in der Kälte in relativ konzentrierter Lösung gleichfalls normales Karbo Ag_2CO_3, in der Wärme oder bei großer Verdünnung aber bilc sich basische Salze, so z. B. $2Ag_2CO_3 . Ag_2O$.[1]

Familie II. Gruppe A: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Beryllium.

Über Berylliumsulfite hat vor einigen Jahren GERH. KRÜSS Gemeinschaft mit H. MORAHT Mitteilungen gemacht,[2] aus der hervorgeht, daß das Beryllium eine sehr große Neigung zur Bildu basischer Sulfite besitzt. Aus einer Lösung von Berylliumhydrox in wässeriger schwefliger Säure erhielten sie ein Salz der Forn $BeSO_3 . BeO$, also vom Atomverhältnis $Be : SO_3 = 2 : 1$; aus we geistiger Lösung wurde das Salz $3BeSO_3 . BeO$ (4:3) gewonn und nur bei Verwendung von ganz wasserfreiem Alkohol und so samem Ausschluß von Feuchtigkeit konnte das normale Sulfit BeS dargestellt werden.

Es war daher vorauszusehen, daß die Reaktion

$$BeCl_2 + Na_2SO_3 = BeSO_3 + 2NaCl$$

in wässeriger Lösung zu einem stark basischen Sulfite führen wür

Zur Darstellung einer normalen Lösung von Berylliumchlo wurde die auf 7.98 g $BeCl_2$ berechnete Menge Berylliumhydroxyd der erforderlichen Menge Salzsäure gelöst und auf 100 ccm v dünnt. In diese Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur e Auflösung von 12.57 g Natriumsulfit (berechnet auf Na_2SO_3) e getragen und der sofort entstandene weiße, voluminöse Niederschl nach dem Auswaschen und Trocknen analysiert.

0.3372 g Substanz lieferten 0.2417 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0827 g od 24,52 % SO_3. Ein zweiter Versuch ergab aus 0.3332 g Substanz 0.2342 g BaSO entsprechend 0.0804 g oder 24.13 % SO_3.

0.2130 g Substanz verbrauchten 12.88 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechen 0.051429 g oder 24.13 % SO_3.

Aus dem Filtrate der zweiten Schwefelsäurebestimmung wurde der Bar entfernt, das Beryllium als Karbonat ausgefällt und als Oxyd gewogen. 0.3332 lieferten 0.1345 g BeO, entsprechend 0.04877 g oder 14.64 % Be.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis $Be : SO_3 = 5.293$: Es war demnach ein stark basisches Salz entstanden.

Es wurden ferner normale Lösungen von Berylliumchlorid u Natriumsulfit in der Siedehitze zusammengegossen. Der deutl

---

[1] ROSE, *Pogg. Ann.* **85**, 314 — [2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 734.

auftretende Geruch nach schwefliger Säure zeigte auch hier die Bildung von basischem Salze an; der Niederschlag fiel etwas dichter aus, als bei der kalten Fällung. Die Analyse des trockenen Salzes ergab:

0.2072 g Substanz erforderten 12.06 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.04815 g oder 23.24 % SO_2; 0.2353 g ebenso 13.71 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entspr. 0.05474 g oder 23.26 % SO_2.

0.1449 g Substanz lieferten 0.098 g $BaSO_4$, entsprechend 0.03363 g oder 23.20 % SO_2.

0.2163 g Substanz ergaben 0.0898 g BeO, entsprechend 0.03256 g oder 15.05 % Be.

Das Atomverhältnis ist hier $Be : SO_3 = 5.698 : 1$. Die Abweichung dieser Zahl von der früher bei dem kalt gefällten Salze gefundenen ist so gering, dafs man annehmen darf, es entstehe in kalter wie in siedender Lösung das gleiche Salz, das mithin wohl auch die Grenze der Basicität darstellt.

Das Mittel aus den Analysen stimmt genau auf die Formel $2BeSO_3 . 9Be(OH)_2 . 6H_2O$:

	Berechnet		Gefunden
11Be	99.88	14.85 %	14.84 %
$2SO_2$	159.72	23.75 „	23.75 „
18(OH)	305.28	45.38 „	—
$6H_2O$	107.76	16.02 „	—
	672.64	100.00 „	

Die Angaben über Berylliumkarbonat in der Litteratur lassen erkennen, dafs die Zusammensetzung der Niederschläge je nach den Versuchsbedingungen sehr wechselt. PARKMAN[1] erhielt durch Fällen einer Lösung von Berylliumsulfat mit Natriumkarbonat und Sammeln des Niederschlages ohne Auswaschen ein Salz der Zusammensetzung $3BeO . CO_2$. Es ist dieses mit dem Atomverhältnis $Be : CO_3 = 3 : 1$ erheblich weniger basisch, als das von uns erhaltene Sulfit, was jedenfalls in den veränderten Versuchsbedingungen, namentlich dem Unterbleiben des Auswaschens, begründet ist.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, stellten wir uns Berylliumkarbonat unter möglichst analogen Bedingungen dar, wie die beim Sulfit eingehaltenen. 7.89 g Berylliumchlorid und 28.6 g krystallisiertes Natriumkarbonat, je auf 100 ccm gelöst, wurden in der Weise zusammengebracht, dafs die Sodalösung in die siedende Beryllsalzlösung eingegossen wurde. Unter reichlichem Entweichen von

[1] *Journ. pr. Chem.* **89**, 118; *Amer. J. science (Sill.)* [2] **34**, 321.

Kohlensäure schied sich ein voluminöser, weifser Nieders
der ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah gewichtsanalytisch; bleibende saure Lösung wurde auf 250 ccm verdünnt und in je 10(Flüssigkeit in zwei Versuchen das Beryllium bestimmt.

0.3554 g Substanz ergaben 0.0467 g CO_2, entsprechend 13.08°, 17.84% CO_3.

²/₅ der Lösung lieferten 0.0635 g BeO, entsprechend 0.02303 g Be, al in 0.3554 g Substanz = 16.20% Be. In einem zweiten Versuche wur BeO, entsprechend 0.02339 g Be, berechnet aufs Ganze 0.05848 g oder erhalten.

Das Atomverhältnis ist hier Be : CO_3 = 6.03 : 1; das ist also noch etwas basischer, als das unter analogen Ve ausgefallene Sulfit. Die Zusammensetzung entspricht d($BeCO_3 . 5Be(OH)_2 . 3H_2O$:

	Berechnet		Gefunden	
6Be	54.48	16.13%	16.20	16.45%
CO_3	59.85	17.72 „	17.84	—
10(OH)	169.6	50.20 „	—	—
$3H_2O$	53.88	15.95 „	—	—
	337.81	100.00 „		

Magnesium.

Über neutrales Magnesiumsulfit liegen in der Litte schiedene Angaben vor, die jedoch hinsichtlich des Wass des krystallisierten Salzes etwas auseinandergehen. So erl PRATT aus dem Karbonat und schwefliger Säure und Umkry des ersten Niederschlages aus schwefliger Säure ein Salz MgS RAMMELSBERG[2] dagegen, der das ausgeschiedene Salz d lysierte, fand für dasselbe die Formel $MgSO_3 . 6H_2O$. R hielt gleichfalls beide genannten Salze, dagegen nicht das CROY und VAUQUELIN beschriebene mit $4H_2O$.

In allen Fällen entstand, wie bei der Art der Darste zu erwarten war, normales Salz. Dagegen war anzuneh bei der doppelten Umsetzung

$$MgSO_4 + Na_2SO_3 = MgSO_3 + Na_2SO_4$$

infolge weiterer Zersetzung im Sinne der Gleichung

$$MgSO_3 + 2HOH = Mg(OH)_2 + H_2SO_3$$

[1] *Lieb. Ann.* **50**, 275.
[2] *Pogg. Ann.* **67**, 250.
[3] *Journ. pr. Chem.* [2] **87**, 234.

ein basisches Salz entstünde, da das unter analogen Bedingungen gefällte Karbonat erheblich basisch ist.

24.6 g krystallisiertes Magnesiumsulfat und 12.6 g Natriumsulfit wurden je zum Liter gelöst und diese $^1/_{10}$ normalen Lösungen in der Kälte zusammengegossen. Die Flüssigkeit blieb zunächst klar, nach einigen Stunden schieden sich jedoch Krystalle aus, die nach 24 Stunden von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden; nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier gelangten sie sofort zur Analyse.

0.8505 g Substanz gaben 0.9345 g $BaSO_4$, entsprechend 0.3208 g oder 37.60% SO_3.

Eine zweite, in gleicher Weise dargestellte und getroc[illegible] gleichfalls analysiert:

0.2727 g Substanz verbrauchten 25.8 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.10302 g oder 37.78% SO_3.

0.8130 g lieferten 0.4295 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0.0928 g oder 11.41% Mg.

Das Atomverhältnis in dem Salze ist $Mg : SO_3 = 1,006 : 1$, also das normale, und die Zusammensetzung diejenige des von RAMMELSBERG beschriebenen Salzes $MgSO_3 . 6H_2O$:

	Berechnet		Gefunden	
Mg	24.3	11.47%	—	11.41%
SO_3	79.86	37.68 „	37.60	37.78 „
$6H_2O$	107.76	50.85 „	—	—
	211.92	100.00 „		

Die Bildung eines basischen Salzes war von der Einwirkung von heifsem Wasser auf das neutrale Salz zu erwarten. Es wurden daher etwa 3 g der zerriebenen Krystalle des letzteren mit 150 ccm Wasser längere Zeit gekocht. Das Salz hatte sich, noch ehe das Wasser ins Sieden kam, gelöst, nach etwa einer Viertelstunde jedoch fing die Lösung an, sich zu trüben, aber in so geringem Mafse, dafs sich auch nach längerem Stehen kaum ein Bodensatz zeigte. Dagegen hatten sich am nächsten Tage gröfsere durchsichtige Krystalle abgeschieden, deren Analyse ergab, dafs sie mit dem normalen Salze identisch waren.

0.4185 g Substanz erforderten 39.63 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.15824 oder 37.81% SO_3 statt der von der Theorie verlangten 37.68%.

Es hatte also eine nachweisbare Bildung von basischem Salze nicht stattgefunden. Nunmehr wurde die Einwirkung von wenig heifsem Wasser auf das normale Salz untersucht und zu diesem Zwecke 2 g des letzteren mit nur 5 ccm Wasser anhaltend erhitzt. Das Salz löste sich beim Erwärmen zunächst auf; sobald aber die

Flüssigkeit in lebhaftes Sieden geriet, entstand ein dichter, weiſs Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzte. Derselbe zeigte nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier und Trocknen über Schwefelsäure nur Spuren von Sulfat, dagegen lieſs sich beim Erhitzen im trockenen Probierrohre ein Gehalt an Wasser erkennen. Die Analyse ergab:

0.1510 g Substanz verbrauchten 18.25 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.07287 g oder 48.26% SO_2; 0.0980 g ebenso 11.85 ccm, entsprechend 0.04732 oder 48.28% SO_2.

0.6120 g Substanz gaben 0.4515 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0.0976 g oder 15.94% Mg.

Eine nach dem gleichen Verfahren dargestellte zweite Probe ergab:

0.1865 g Substanz verbrauchten 22.80 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.09104 g oder 48.81% SO_2. 0.3445 g lieferten 0.2510 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0.05425 g oder 15.77% Mg.

Wie das Atomverhältnis in diesem Salze, $Mg:SO_3 = 1.074:1$ zeigt, ist dasselbe schwach basisch geworden, doch ist der Gehalt an Hydroxyd hier noch so gering, daſs er sich durch eine einfachere Formel nicht ausdrücken läſst. Nunmehr wurde die Einwirkung gröſserer Mengen kochenden Wassers in der Weise untersucht, daſs je 100 ccm der normalen Lösungen von Magnesiumsulfat und Natriumsulfit gemischt und die Mischung in etwa 500 ccm kochenden Wassers mit Einhaltung der Vorsicht eingetragen wurde, daſs die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kam. Sie begann bald sich zu trüben und setzte nach etwa $^1/_4$ stündigem lebhaften Sieden einen weiſsen Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen erst im Exsiccator, dann bei 100° getrocknet wurde. Das Filtrat enthielt freie schweflige Säure.

0.2130 g Substanz verbrauchten 28.15 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.11240 g oder 52.77% SO_3; 0.1165 g ebenso 15.2 ccm, entsprechend 0.06169 g oder 52.95% SO_3; 0.1115 g ebenso 14.70 ccm, entsprechend 0.05870 g oder 52.64% SO_3.

Ferner lieferten 0.3870 g Substanz 0.3420 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0.07392 g oder 19.10% Mg.

Das Atomverhältnis zwischen Mg und SO_3 ist hier im Mittel 1.189:1, das Salz also merklich, wenn auch nicht stark basisch. Die Zusammensetzung wird durch die etwas komplizierte Formel $11MgSO_3.2Mg(OH)_2.22H_2O$ recht genau wiedergegeben:

	Berechnet		Gefunden		
13Mg	315.9	19.06%		19.10%	
$11SO_3$	878.46	53.00 „	52.77	52.95	52.64%
4(OH)	67.84	4.10 „			
$22H_2O$	395.12	23.84 „			
	1657.32	100.00 „			

Nach vorstehenden Versuchen ist also sowohl Temperatur als auch Menge des Wassers von entschiedenem Einflufs auf die Zusammensetzung des entstehenden Produktes. Das aus kalter Lösung zunächst ausgeschiedene normale Salz $MgSO_3.6H_2O$ geht beim Kochen mit wenig Wasser in ein kaum basisches über. Aus mäfsig verdünnter Lösung scheidet es sich auch in der Wärme wieder normal und mit $6H_2O$ aus. Die Einwirkung von sehr viel heifsem Wasser liefert dagegen ein ziemlich schwach basisches Salz. Auch RAMMELSBERG beobachtete beim Kochen des normalen Sulfites mit Wasser Trübung, hielt dieselbe aber für eine Ausscheidung von wasserfreiem Salz, während auch hier wohl eine Bildung von basischem Salze vorlag.

Beim Zusammenbringen von Magnesiumsulfat und Natriumkarbonat in molekularem Verhältnis entsteht in der Kälte ein Niederschlag der Zusammensetzung $5MgO.4CO_2.10H_2O$ oder $4MgCO_3.Mg(OH)_2.9H_2O$, der beim anhaltenden Kochen mit Wasser in $4MgO.3CO_2.4H_2O = 3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$ übergeht, also gleichzeitig Kohlensäure und Wasser abgiebt. Jedenfalls ist das entstehende Karbonat weit basischer, als das analog dargestellte Sulfit.

Calcium.

Für die Triade Ca, Sr, Ba war anzunehmen, dafs bei der doppelten Umsetzung zwischen den löslichen Salzen dieser Metalle und Natriumsulfit nur normale Sulfite entstehen, da die analoge Reaktion mit Alkalikarbonat die normalen Karbonate liefert. Ist überhaupt die Fähigkeit zur Bildung basischer Sulfite vorhanden, so mufste sie sich am ersten beim Calcium zeigen, da dieses von den genannten drei Metallen das am schwächsten basische ist.

Bei der Reaktion

$$CaCl_2 + Na_2SO_3 = CaSO_3 + 2NaCl$$

fällt ein weifser Niederschlag, der, wie angenommen wird, aus normalem Calciumsulfit besteht. MUSPRATT[1] gewann durch Lösen desselben in schwefliger Säure und Eindunsten Krystalle von der Zu-

[1] *Lieb. Ann.* **50**, 274.

sammensetzung $CaSO_3.2H_2O$, RAMMELSBERG[1] solche der Formel $2CaSO_3.H_2O$ oder $CaSO_3.{}^1/_2H_2O$; RÖHRIG[2] erhielt durch Behandeln von Calciumkarbonat mit schwefliger Säure ebenfalls $CaSO_3.2H_2O$. das bei 80° $1^1/_2$ Mol. Wasser verlor.

Die Bildung eines basischen Salzes liefs sich namentlich aus verdünnter heifser Lösung erwarten. 21.8 g krystallisiertes Calciumchlorid ($CaCl_2.6H_2O$) und 12.58 g Natriumsulfit wurden je auf 1 l gelöst und die so erhaltenen $^1/_{10}$normalen Lösungen siedend zusammengegossen. Der ausfallende weifse Niederschlag setzte sich rasch ab und liefs sich leicht vollständig auswaschen.

0.3713 g lieferten 0.1622 g CaO, entsprechend 0.11585 g oder 31.20% C. und 0.6713 g $BaSO_4$, entsprechend 0.2304 g oder 62.05% SO_3.

Hiernach hatte sich das von RAMMELSBERG beschriebene normale Sulfit mit $^1/_2H_2O$ gebildet.

	Berechnet für $CaSO_3.{}^1/_2H_2O$		Gefunden
Ca	39.91	31.00%	31.20%
SO_3	79.86	62.03 „	62.05 „
$^1/_2H_2O$	8.98	6.97 „	
	128.75	100.00 „	

Das Atomverhältnis ist $Ca:SO_3 = 1:1$, es entstand also, wie nach Analogie des Karbonates vorauszusehen war, kein basisches Sulfit.

Strontium.

RAMMELSBERG[3] stellte Strontiumsulfit dar durch doppelte Umsetzung zwischen Strontiumchlorid und Natriumsulfit. Das so erhaltene Salz zeigte nach dem Trocknen im Wasserbade statt des berechneten Gehaltes von 61.74% SrO nur einen solchen von 60.85%, enthielt also wohl noch Wasser. MUSPRATT[4] dagegen giebt an, dafs es, aus schwefligsaurer Lösung krystallisiert, nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Wasser mehr enthalte. Ebenso erhielt RÖHRIG[5] aus einer Lösung des Sulfits in schwefliger Säure krystallinische Körner der wasserfreien Verbindung $SrSO_3$.

Entsprechend der Umsetzungsgleichung

$$Sr(NO_3)_2 + Na_2SO_3 = SrSO_3 + 2NaNO_3$$

[1] *Pogg. Ann.* **67**, 249. — [2] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 230.
[3] *Pogg. Ann.* **67**, 24. [4] *Lieb. Ann.* **50**, 273.
[5] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 232.

wurden 28.3 g krystallisiertes Strontiumnitrat und 12.6 g Natriumsulfit zu je 100 ccm gelöst und diese normalen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegossen. Das ausfallende schwere, blendend weifse Krystallpulver gab auch nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum beim Erhitzen im Rohre einen deutlichen Anflug von Wasser. Die Analyse ergab:

0.2008 g Substanz verbrauchten 22.77 ccm $^1/_{10}$n-Jodlösung, entsprechend 0.09096 g oder 45.28% SO_2; 0.3652 g ebenso 41.45 ccm, entsprechend 0.16551 g oder 45.32% SO_2; 0.2544 g ebenso 28.96 ccm Jodlösung, entsprechend 0.11564 g oder 45.45% SO_2.

Zur Bestimmung des Strontiums wurde die Substanz mit Brom und Salzsäure oxydiert und das Strontium durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol als Sulfat gefällt. 0.9773 g Substanz lieferten 1.0227 g $SrSO_4$, entsprechend 0.4876 g oder 49.89% Sr.

Das Atomverhältnis ist im Mittel Sr : SO_3 = 1.006 : 1, es ist das Salz also, wie zu erwarten war, normal. Rechnet man den Rest von 4.76% als Wasser, so stimmt die Zusammensetzung des Salzes sehr befriedigend auf die Formel $SrSO_3 . ^1/_2H_2O$:

	Berechnet		Gefunden
Sr	87.3	49.56%	49.89%
SO_3	79.86	45.34 „	45.35 „
$^1/_2H_2O$	8.98	5.10 „	
	176.14	100.00 „	

Hiernach entspricht es also in seinem Wassergehalte dem Calciumsulfit $CaSO_3 . ^1/_2H_2O$.

2 g des Salzes wurden nun mit 500 ccm Wasser etwa eine halbe Stunde gekocht; das Filtrat bläute sich nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung durch wenige Tropfen $^1/_{10}$n-Jodlösung, ein Beweis, dafs keine nennenswerte Abspaltung von schwefliger Säure stattgefunden hatte; in der That zeigte das Salz den gleichen Gehalt an dieser, wie vorher.

0.2554 g Substanz verbrauchten 29.05 ccm $^1/_{10}$n-Jodlösung, entsprechend 0.11600 g oder 45.42% SO_3.

Endlich wurden $^1/_{10}$n-Lösungen siedend zusammengebracht. Auch hier fiel ohne Freiwerden von schwefliger Säure das gleiche wasserhaltige Salz, wie zuvor.

0.3156 g Substanz verbrauchten 35.85 ccm $^1/_{10}$n-Jodlösung, entsprechend 0.14315 g oder 45.36% SO_2; 0.2075 g ebenso 23.6 ccm, entsprechend 0.09424 g oder 45.41% SO_2.

Zur Bestimmung des Strontiums wurde das Salz diesmal einfach mit Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand geglüht. 0.5058 g Substanz ieferten 0.5372 g $SrSO_4$, entsprechend 0.2561 g oder 50.63% Sr.

Die Fällung aus normaler kalter, sowie aus $^1/_{10}$ normaler siedend Lösung liefert also stets das normale Sulfit $SrSO_3 . ^1/_2 H_2O$, und dies bleibt auch beim anhaltenden Sieden mit viel Wasser unverändert.

Baryum.

Obgleich angenommen werden durfte, dafs bei der Umsetzung

$$BaCl_2 + Na_2SO_3 = BaSO_3 + 2NaCl$$

nur das normale Sulfit des Baryums entsteht, wurde dieselbe doch der Vollständigkeit halber auf ihren Verlauf geprüft.

Da hier ein Gehalt des Natriumsulfits an Sulfat sehr störend auf das Resultat der Analyse wirken mufste, wurden gröfsere Krystalle des Präparates mit ausgekochtem destilliertem Wasser abgespült und so zur Herstellung der Lösungen verwendet. Dieselben zeigten, mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, eine kaum wahrnehmbare Trübung von Baryumsulfat.

Zur Herstellung normaler Lösungen wurden 24.35 g krystallisiertes Chlorbaryum und 12.58 g Natriumsulfit auf je 100 ccm gelöst; beim Zusammengiefsen in gewöhnlicher Temperatur fiel sofort ein schwerer weifser Niederschlag, der nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure nahezu klar löslich war, ein Beweis, dafs eine erhebliche Oxydation zu Sulfat nicht stattgefunden hatte. Nach dem Trocknen im Röhrchen erhitzt, lieferte das Salz einen Anflug von Feuchtigkeit.

1.0797 g Substanz wurden mit Wasser übergossen und mit bromhaltiger Salzsäure erhitzt. Das Filtrat vom entstandenen Baryumsulfat zeigte weder einen Gehalt an Baryum, es konnte also kein basisches Salz entstanden sein, noch einen solchen an Schwefelsäure; es enthielt also das Salz kein mitgerissenes Alkalisulfit, vielmehr mufste es normales Baryumsulfit sein. Der Niederschlag von Baryumsulfat wog 1.1182 g, diese entsprechen 0.65582 g oder 62.16% Ba und 0.38285 g oder 36.28 % SO_3.

	Berechnet für $BaSO_3$		Gefunden
Ba	136.90	63.15%	62.16%
SO_3	79.86	36.85 „	36.28 „
	216.76	100.00 „	98.44 „

Der Rest von 1.56% ist Wasser, das, wie MUSPRATT[1] annimmt, mechanisch zurückgehalten wird. Die Formel $BaSO_3 . ^1/_2 H_2O$ würde erheblich mehr, nämlich 3,98%, Wassergehalt verlangen.

---

[1] *Lieb. Ann.* **50**, 273.

Das neutrale Salz (etwa 3 g) wurde nun eine halbe Stunde mit ra 500 ccm Wasser gekocht. Eine Probe des feuchten Nieder-llages lieferte bei der Oxydation mit Brom und Salzsäure ein von ryum und Schwefelsäure freies Filtrat, es war also das Salz rmal wie zuvor. Gleich dem Calcium- und Strontiumsalz fällt s Baryumsulfit stets normal.

Familie II., Gruppe B: Zn, Cd, Hg.

Zink.

Vor etwa zwei Jahren wurde in einer Abhandlung über basische nksulfite gezeigt,[1] dafs die Wechselwirkung zwischen Zinksulfit und triumsulfit je nach der Konzentration und Temperatur in ver-hiedener Weise verläuft. Die Ergebnisse der Untersuchung waren wesentlichen die folgenden:

1. In normaler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt : Reaktion entsprechend der Umsetzungsgleichung

$$ZnSO_4 + Na_2SO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_4.$$

d man erhält normales Zinksulfit, $ZnSO_3 . 2H_2O$ (auch mit $2^1/_2 H_2O$).[2] s gleiche Salz scheidet sich allmählich aus einem Gemisch der o normalen Lösungen bei sehr niederer Temperatur (2—3°) aus.

2. Aus dem Gemisch der normalen Lösungen fällt in der Siede-ze ein basisches Salz, das annähernd der Formel $ZnSO_3 . Zn(OH)_2 . H_2O$ enauer $8\ ZnSO_3 . 7\ Zn(OH)_2 . 7\ H_2O$) entspricht. Das Atomverhältnis n : SO_3 in dem Salze ist 1.872 : 1.

3. Beim Zusammenbringen von Zinksulfat und Natriumsulfit in ehntelnormaler Lösung bei mittlerer Temperatur oder in der Wärme, benso beim Erhitzen verdünner Zinksulfitlösungen für sich oder beim Verdünnen konzentrierter mit viel Wasser fällt ein sehr voluminöser Niederschlag eines basischen Zinksulfits mit dem Atomverhältnis 2.602 : 1, essen Zusammensetzung annähernd der Formel $2\ ZnSO_3 . 3\ Zn(OH)_2$ genauer $5\ ZnSO_3 . 8\ Zn(OH)_2$) entspricht. Das gleiche basische Salz ntsteht auch beim andauernden Kochen des normalen und des nter 2 erwähnten basischen Salzes; es ist analog dem gewöhnlichen asischen Zinkkarbonat $2\ ZnCO_3 . 3\ Zn(OH)_2$ zusammengesetzt.

---

[1] K. Seubert, *Arch. der Pharm.* [1891] **229**, 316.

[2] Diese von Rammelsberg angegebene Formel wird auch von Röhrig ourn. pr. Chem., (2) **37**, 236) bestätigt.

Kadmium.

Da Kadmiumkarbonat, wie es auf Zusatz von Alkalikarbonaten zu Kadmiumsalzlösungen gefällt wird, normal[1] oder doch nahezu normal[2] ist, so war anzunehmen, dafs bei der analogen Reaktion

$$CdSO_4 + Na_2SO_3 = CdSO_3 + Na_2SO_4$$

das normale Kadmiumsulfit gebildet wird.

Über dieses liegen ältere Angaben vor,[3] wonach es sowohl wasserfrei, als auch von der Zusammensetzung $CdSO_3 . 2H_2O$ in krystallisiertem Zustande erhalten werden kann. Doch geschah die Darstellung der in den genannten Abhandlungen beschriebenen Präparate stets bei Überschufs von schwefliger Säure, also unter Bedingungen, welche die Bildung von normalem Salz begünstigen mufsten; die Zusammensetzung des bei der doppelten Umsetzung entstehenden Niederschlages ist anscheinend noch nicht untersucht worden.

Entsprechend der Gleichung

$$[3CdSO_4 . 8H_2O] + 3Na_2SO_3 = 3CdSO_3 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

wurden $^1/_{30}$ Mol.-Gew. oder 25.54 g krystallisiertes Kadmiumsulfat und $^1/_{10}$ Mol.-Gew. Natriumsulfit (12.58 g) zu je 100 ccm gelöst und diese normalen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt. Es entstand zunächst eine durchscheinende, kleisterähnliche Fällung, die aber beim kräftigen Durchschütteln undurchsichtig weifs wurde und sich schliefslich in ein körnig krystallinisches Pulver verwandelte. Dasselbe wurde nach dem Auswaschen im Vacuum getrocknet.

0.2295 g Substanz erforderten 21.37 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.08533 g oder 37.18% SO_2; 0.2650 g ebenso 24.62 ccm, entsprechend 0.09831 g oder 37.09% SO_2; 0.2020 g ebenso 18.70 ccm, entsprechend 0.07467 g oder 36.96% SO_2. Das Kadmium wurde aus der salzsauren Lösung als Karbonat gefällt und als Oxyd gewogen. 1.7917 g Salz lieferten 0.9940 g CdO, entsprechend 0.8697 g oder 48.55% Cd.

Das Atomverhältnis in dem Niederschlage ist $Cd : SO_2 = 1 : 1{,}06$; es liegt also ein normales Salz vor; der geringe Mehrgehalt an schwefliger Säure rührt wohl von einer Beimengung an einem Natriumdoppelsulfit her.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht annähernd der Formel $CdSO_3 . 2H_2O$:

---

[1] Lefort, *Jahresb.* **1847/48**, 436. — [2] H. Rose, *Lieb. Ann.* **84**, 212.

[3] Rammelsberg, *Pogg. Ann.* **67**, 255; Muspratt, *Lieb. Ann.* **64**, 242; Fordos und Gélis, *Compt. rend.* **16**, 1070; *Journ. pr. Chem.* [1] **29**, 288; Röhrig, *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 237.

	Berechnet		Gefunden
Cd	111.7	49.10%	48.55%
SO_3	79.86	35.10 „	37.08 „
$2H_2O$	35.92	15.80 „	—
	227.48	100.00 „	

Das normale Sulfit wurde nun mit einer gröſseren Menge Wasser gekocht, wobei ein Geruch nach schwefliger Säure nicht auftrat. Nach dem Auswaschen wurde es zwischen Filtrierpapier stark gepreſst und ohne weiteres Trocknen sofort der Analyse unterworfen.

0.3351 g Salz verbrauchten 33.75 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.13476 g oder 40.22% SO_3; 0.4310 g lieferten nach der Oxydation 0.5051 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1734 g oder 40.24% SO_3.

Aus 0.4610 g wurden 0.2885 g CdO erhalten, entsprechend 0.2524 g oder 54.76% Cd.

Das Atomverhältnis Cd : SO_3 ist hier 1 : 1.02, das Salz ist demnach normal geblieben, und zwar lag vermutlich schon das wasserfreie Sulfit vor, denn der Rest von 5% entfällt wohl nur auf anhaftende Feuchtigkeit.

Es wurden ferner die normalen Lösungen in der Weise zusammengegossen, daſs die Lösung des Natriumsulfits der in fortwährendem Sieden erhaltenen Kadmiumsulfatlösung zugefügt wurde. Auch hier schied sich das Salz erst gallertartig aus und wurde erst später pulverig und schwer. Es wurde mit heiſsem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.2487 g Substanz erforderten 25.93 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.10354 g oder 41.63% SO_3.

0.5591 g lieferten 0.6034 g $CdSO_4$, entsprechend 0.3248 g oder 58.10% Cd; 0.6378 g gaben 0.6873 g $CdSO_4$, entsprechend 0.3699 g oder 58.01% Cd.

Das Atomverhältnis ist hier Cd : SO_3 = 0.9971 : 1, das Salz also normal, und seine Zusammensetzung entspricht der Formel des wasserfreien Sulfits $CdSO_3$:

	Berechnet		Gefunden	
Cd	111.7	58.32%	58.10	58.01%
SO_3	79.86	41.68 „	41.63	
	191.56	100.00 „	99.73	

Es wird also stets das normale Kadmiumsulfit gebildet, in der Kälte mit $2H_2O$, bei der Fällung aus heiſser Lösung oder beim Kochen des wasserhaltigen Salzes mit heiſsem Wasser aber das wasserfreie Salz.

Die Zusammensetzung der von uns erhaltenen Salze ist die gleiche, wie jene der von den früheren Autoren auf anderem Wege erhaltenen Kadmiumsulfite.

Normales Merkurokarbonat, Hg_2CO_3, wird nach den Angaben von SETTERBERG[1] durch Fällen von Merkuronitratlösungen mit Alkalibikarbonat erhalten, während der durch normales Kaliumkarbonat entstehende gelbe Niederschlag wahrscheinlich etwas basisch ist. Aus Quecksilberoxydsalzlösungen fällen die Bikarbonate der Alkalien dunkelbraunes basisches Merkurikarbonat $3HgO.CO_2$ ($=HgCO_3.2HgO$), die normalen Alkalikarbonate aber einen ockerfarbenen Niederschlag von $4HgO.CO_2$ ($=HgCO_3.3HgO$).[2] Es war hiernach zu erwarten, daſs Quecksilberoxydulsalze bei der Umsetzung mit Natriumsulfit ein normales Merkurosulfit, die Oxydsalze aber ein normales oder auch basisches Merkurisulfit liefern würden.

Ein saures Merkurosulfit von der Zusammensetzung $2Hg_2SO_3.SO_2$ oder auch $3Hg_2SO_3.SO_2$ hat RAMMELSBERG[3] durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in Wasser suspendiertes Quecksilberoxyd als weiſses pulveriges Salz erhalten, das aber schon beim Trocknen graubraun wird und unter Abgabe von schwefliger Säure in Quecksilber und Merkurosulfat zerfällt.

Unsere Versuche, aus Merkuronitrat und Natriumsulfit nach der Gleichung

$$Hg_2(NO_3)_2 + Na_2SO_3 = Hg_2SO_3 + 2NaNO_3$$

das normale Merkurosulfit zu erhalten, führten nicht zum Ziele, da sofort Zerfall unter teilweiser Reduktion zu Metall eintrat.

Hinsichtlich des Merkurisulfits wird angegeben,[4] daſs aus einer neutralen oder basischen Lösung von Merkurinitrat durch Alkalisulfit ein weiſser Niederschlag gefällt wird, dessen Zusammensetzung zwischen $HgSO_3$ und $HgSO_3.HgO$ liegt; der Niederschlag sei jedoch schwer rein zu erhalten und sehr unbeständig. Das normale Merkurisulfit scheint löslich zu sein; ebenso sind in Wasser löslich die Doppelsalze desselben mit Alkalisulfiten, so diejenigen des Natriumsulfits von der Formel $HgSO_3.Na_2SO_3.H_2O$ und $2HgSO_3.Na_2SO_3.H_2O$.

Beim Zusammengieſsen der normalen Lösungen von Quecksilberchlorid und Natriumsulfit (27.03 g, bezw. 12.58 g in je 100 ccm) blieb die Flüssigkeit klar, auf Zusatz von Alkohol jedoch schied sich ein weiſses schweres Salz aus, das mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse ergab, daſs nicht das

[1] *Pogg. Ann.* **19**, 59; vgl. auch H. ROSE, *Pogg. Ann.* **53**, 117.
[2] SETTERBERG, *Pogg. Ann.* **19**, 60; MILLON, *Ann. Chim. Phys.* [3] **19**, 368.
[3] *Pogg. Ann.* **67**, 504.
[4] PÉAN DE ST. GILLES, *Compt. rend.* **34**, 905; *Lieb. Ann.* **84**, 264.

ormale Merkurisulfit, sondern im wesentlichen das Doppelsalz desselben mit Natriumsulfit, d. h. das Natriumsalz der Quecksilbersulfosäure[1] vorlag.

0.2236 g erforderten 19.3 ccm $^1/_{10}$n - Jodlösung, entsprechend 0.07707 g oder 34.46% SO_2; 0.2265 g ebenso 20.88 ccm, entsprechend 0.08324 g oder 36.75% SO_2.

Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen weist darauf hin, dafs störende Nebenreaktionen mit unterliefen.

Das Quecksilber wurde als Sulfid gefällt und gewogen, im Filtrate das Natrium als Sulfat bestimmt. 0.4330 g Substanz lieferten 0.2481 g HgS, entsprechend 0.21387 g oder 49.39% Hg, und 0.1404 g Na_2SO_4, entsprechend 0.0455 g oder 10.51% Na.

Es mag dahingestellt bleiben, ob das Salz wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O vorlag; die Zahlen der Analyse sprechen teils für die eine, teils für die andere, gewöhnlich angegebene Formel:

	Berechnet für $Hg(SO_3)_2Na_2$	Berechnet für $Hg(SO_3)_2Na_2.H_2O$	Gefunden
Hg	49.27	47.19%	49.39%
$2SO_3$	39.39	37.65 „	36.75 „
2Na	11.34	10.86 „	10.51 „
H_2O	—	4.30 „	—
	100.00	100.00 „	

Beim Erhitzen der Lösungen trat weitergehende Zersetung unter Abscheidung von Quecksilber ein.

Jedenfalls verhindert die Bildung der eigentümlichen Salze der Quecksilberschwefligen Säure die Darstellung eines einfachen normalen Merkurisulfits auf dem erwähnten Wege.

Familie III, Gruppe A: (B), Al, (Sc, Y, La, Yb).

Aluminium.

Aus einer Lösung von Thonerdehydrat in schwefliger Säure hielt GOUGGINSPERG[2] ein basisches Aluminiumsulfit der Formel $Al_2O_3.SO_2.4H_2O$ oder wohl besser $Al_2(SO_3)(OH)_4.2H_2O$. Die Existenz dieser Verbindung wurde sodann von MUSPRATT[3] und neuerdings von RÖHRIG[4] bestätigt. Über die Zusammensetzung des durch doppelte Umsetzung gebildeten Sulfits liegen anscheinend keine bestimmten Angaben vor.

Entsprechend der Umsetzungsgleichung

$$Al_2Cl_6 + 3Na_2SO_3 = Al_2(SO_3)_3 + 6NaCl$$

---

[1] Vgl. BARTH, *Zeitschr. physik. Chem.* **9**, 192.
[2] *Lieb. Ann.* **45**, 132. — [3] *Lieb. Ann.* **50**, 292.
[4] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 238.

wurden zur Darstellung von $^1/_{10}$ normalen Lösungen 2.4 g krystallisiertes Aluminiumchlorid (Mol.-Gew. für $Al_2Cl_6 . 12H_2O$ = 481.82) und 18.9 g Natriumsulfit zu je 50 ccm gelöst und die Lösungen in der Kälte zusammengegossen. Unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure entstand ein weifser, gelatinöser Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Da er stark zu Oxydation neigte, mufste er sofort nach dem Trocknen analysiert werden.

0.2568 g des Salzes ergaben 0.1107 g Al_2O_3, entsprechend 0.0587 g oder 22.86% Al.

Aus dem Filtrate wurden 0.2013 g $BaSO_4$ erhalten, entsprechend 0.0691 oder 26.70% SO_3.

Das Atomverhältnis ist Al : SO_3 = 2.56 : 1 statt 2 : 3 oder 0.667 : 1, wie es ein normales Aluminiumsulfit erfordert, oder 2 : 1, wie in dem von Gougginsperg beschriebenen Salze.

Der Versuch wurde mit gleichen Mengen der normalen Lösungen wiederholt, doch wurden dieselben jetzt kochend zusammengegossen. Der ebenfalls sehr voluminöse Niederschlag wurde nach dem Waschen mit heifsem Wasser im Vacuum getrocknet. Seine Analyse ergab:

0.2163 g Substanz lieferten 0.0939 g Al_2O_3, entsprechend 0.0499 g oder 23.07% Al, und 0.1615 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0554 g oder 25.61% SO_3.

Das Ergebnis weicht nicht wesentlich von jenem der Analyse des kalt gefällten Salzes ab; das Atomverhältnis Al : SO_3 ist hier 2.66 : 1, also fast genau viermal so grofs, als das normale 0.667 : 1. Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht der Formel $Al_2(SO_3)_3 . 3Al_2(OH)_6 . 9H_2O$:

	Berechnet		Gefunden
8Al	216.32	23.44%	23.07%
$3SO_3$	239.58	25.96 „	25.61 „
18(OH)	305.28	33.08 „	—
$9H_2O$	161.64	17.52 „	—
	922.82	100.00 „	

Über Karbonate des Aluminiums finden sich nur wenige bestimmtere Angaben. Nach Parkman [1] fällt beim Eintropfen von Alaunlösung in Natriumkarbonatlösung in der Kälte ein Niederschlag, der auf 1 Mol. Al_2O_3 1 Mol. CO_2 enthält, also dem oben erwähnten Sulfite von Gougginsperg entspricht; erwähnt wird jedoch die Veränderlichkeit der Zusammensetzung mit der Konzentration, was auch Langlois [2] hervorhebt.

[1] *Amer. J. science (Sill.)* [2] **34**, 324; *Jahresber.* **1862**, **50**.
[2] *Lieb. Ann.* **100**, 374.

Es erschien daher zweckmäfsig, den Verlauf der Reaktion

$$Al_2Cl_6 + 3Na_2CO_3 = Al_2(CO_3)_3 + 6NaCl$$

für verschiedene Konzentrationen zu untersuchen.

4.8 g krystallisiertes Aluminiumchlorid und 8.5 g krystallisiertes Natriumkarbonat wurden auf je 100 ccm gelöst und die $^1/_{10}$ normalen Lösungen bei Zimmertemperatur zusammengegossen; der gelatinöse Niederschlag wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab:

0.4630 g Substanz lieferten 0.0527 g oder 11.38 % CO_2, entsprechend 15.52 % CO_3. Die Lösung wurde auf 250 ccm verdünnt und in zwei Versuchen in je 50 ccm die Thonerde bestimmt. Es wurden so erhalten 0.0476 g und 0.0468 g Al_2O_3, entsprechend 0.0253 g und 0.0249 g Al, woraus sich 27.32 %, bezw. 26.89 % Al berechnen.

Das Atomverhältnis $Al : CO_3$ ist hier 3.865 : 1, statt 0.667 : 1, im (hypothetischen) normalen Karbonat, es ist der Niederschlag also annähernd sechsfach basisch. Seine Zusammensetzung läfst sich durch die Formel $Al_2(CO_3)_3 . 5Al_2(OH)_6 . 9H_2O$ oder auch $AlCO_3(OH) . 3Al(OH)_3 . 3H_2O$ wiedergeben:

	Berechnet		Gefunden	
12Al	324.48	27.62 %	27.32	26.89 %
$3CO_3$	179.55	15.29 „	15.52	—
30(OH)	508.80	43.33 „	—	—
$9H_2O$	161.64	13.76 „	—	—
	1174.47	100.00 „		

Es wurden ferner halbnormale Lösungen in der Kälte gemischt. Unter lebhaftem Aufbrausen von Kohlensäure entstand wie zuvor eine gallertige Fällung, die ausgewaschen und getrocknet wurde.

0.6575 g gaben 0.1205 g oder 18.33 % CO_2, entsprechend 24.99 % CO_3. Je $^1/_5$ der Lösung lieferte 0.0502 g und 0.0495 g Al_2O_3, entsprechend 0.02425 g und 0.02391 g Al oder 18.44, bezw. 18.18 % Al.

Das Atomverhältnis ist hier $Al : CO_3 = 1.622 : 1$, statt 0.667 : 1, das Salz also annähernd $2^1/_2$ fach basisch; seine Zusammensetzung entspricht etwa der Formel $2Al_2(CO_3)_3 . 3Al_2(OH)_6 . 28H_2O$:

	Berechnet		Gefunden	
10Al	270.4	18.81 %	18.44	18.18 %
$6CO_3$	359.1	24.98 „	24.99	—
18(OH)	305.28	21.23 „	—	—
$28H_2O$	502.88	34.98 „	--	—
	1437.66	100.00 „		

Das aus $^1/_{10}$ normaler Lösung kalt gefällte Aluminiumkarbonat ist also sechsfach basisch, das analog dargestellte Sulfit dagegen nur vierfach basisch.

Gruppe B: (Ga, Jn), Tl.

Thallium.

Da das normale Thalliumkarbonat Tl_2CO_3 gleich den Karbonat-der Alkalien in Wasser löslich ist, so war anzunehmen, dafs au die Reaktion

$$Tl_2SO_4 + Na_2SO_3 = Tl_2SO_3 + Na_2SO_4$$

das normale Sulfit liefern würde.

Das Thallosulfit wurde zuerst von Röhrig[1] beschrieben, d es aus Thalliumoxydul, bezw. Thalliummetall und schwefliger Säu erhielt.

Wir stellten dasselbe durch doppelte Umsetzung im Sinne obig Gleichung dar und haben hierüber, sowie über die wesentlich Eigenschaften des Niederschlages schon früher berichtet.[2]

20 g Thallosulfat wurden unter Erwärmen in 80 ccm Was gelöst und hierzu eine Auflösung von 13 g 40%igem Natriumsu in 40 ccm Wasser gegeben. Der nach wenigen Augenblicken s abscheidende feinkörnige Niederschlag wurde mit Weingeist gewasch und im Vacuum getrocknet.

Die Analysen[3] ergaben, dafs in der That das normale Thalliu sulfit vorlag:

	Berechnet		Gefunden		
Tl_2	407.40	83.61 %	82.93	83.02	83.29 %
SO_3	79.86	16.39 „	16 86		
	487.26	100.00 „	99.79		

Das Atomverhältnis in dem Salze ist $Tl : SO_3 = 1.930 : 1$, als nahezu 2 : 1.

Auch beim anhaltenden Kochen mit Wasser trat kein Geruch nach schwefliger Säure auf, der die Bildung eines basischen Salzes angezeigt hätte, die übrigens von vornherein kaum anzunehmen war.

Familie IV. Gruppe B: (Ge), Sn, Pb.

Zinn.

Hier kamen nur die Verbindungen des Zinnoxyduls in Betracht. Die Angaben über Stannosulfite aus älterer Zeit[4] sind sehr un-

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 229.

[2] *Diese Zeitschrift* **2**, 434; die Mitteilung von Röhrig, die sich in seiner Abhandlung: *„Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze"* findet, war uns damals leider entgangen.

[3] Die Einzeldaten derselben s. a. a. O.

[4] Vgl. Muspratt, *Lieb. Ann.* **50**, 281; Berthier, *Pogg. Ann.* **7**, 81.

nügend; später hat RÖHRIG[1] durch Einwirkung von schwefliger
ure auf Zinnhydroxydul eine Anzahl von basischen Stannosulfiten
rgestellt, die auf je $2SO_3$ 5 bis 11 Atome Zinn enthalten, also
ırk basisch sind. Auf Zusatz von Zinnchlorür zu einer Lösung
n Alkalisulfit erhielt er einen grauweifsen Niederschlag eines
sischen Sulfits, das er jedoch nicht näher untersuchte.

Entsprechend der Umsetzungsgleichung

$$SnCl_2 + Na_2SO_3 = SnSO_3 + 2NaCl$$

sten wir 9.5 g wasserfreies Zinnchlorür und 6.3 g Natriumsulfit
ı je 50 ccm und brachten diese normalen Lösungen in der Kälte
ı der Weise zusammen, dafs die Zinnchlorürlösung in die Lösung
es Natriumsulfits eingegossen wurde. Unter Auftreten eines
chwachen Geruches nach schwefliger Säure fiel ein weifser Nieder-
chlag, der ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde, jedoch
nfolge von Oxydation stets etwas Sulfat enthielt.

Zur Bestimmung des Zinns wurde das Salz mit bromhaltiger Salzsäure
xydiert, das Zinn durch Ammoniumnitrat als Stannihydroxyd gefällt und als
Zinnoxyd gewogen. Die schweflige Säure konnte nur durch Kochen des Salzes
mit Natriumkarbonat, Oxydation des in dem Filtrate enthaltenen Sulfits zu Sulfat
und Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat genügend genau bestimmt
verden.

0.3435 g Substanz gaben 0.3848 g $BaSO_4$, entsprechend 0.13209 g oder
8.45 % SO_2.

0.4952 g Substanz lieferten 0.3781 g SnO_2, entsprechend 0,2973 g oder
0.03 % Sn.

Hieraus ergiebt sich das Atomverhältnis $Sn : SO_3 = 1.062 : 1$,
as Salz ist also annähernd normales wasserfreies Stannosulfit; seine
usammensetzung entspricht der Formel $16SnSO_3 . Sn(OH)_2$:

	Berechnet		Gefunden
17Sn	1995.80	60.34 %	60.03 %
$16SO_3$	1277.76	38.63 „	38.45 „
2(OH)	33.92	1.03 „	—
	3307.48	100.00 „	

In gleicher Weise wurden nun auch normale Lösungen von Zinn-
chlorür und Natriumkarbonat (3.8 g $SnCl_2$ und 5.72 g $Na_2CO_3 . 10H_2O$
auf je 20 ccm gelöst) zusammengebracht. Der unter starker Kohlen-
säureentwickelung ausgeschiedene weifse Niederschlag wurde aus-
gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab:

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 248.

0.9345 g Substanz enthielten 0.0148 g CO_2, entsprechend 0.0202 g oder 2.16 % CO_3.

Aus je 1/5 der entstandenen Lösung wurden erhalten 0.1959 g, bezw. 0.1946 g SnO_2, oder, aufs Ganze berechnet, 0.9795 g und 0.9730 g SnO_2, entsprechend 0.7706 g und 0.7656 g Sn, oder 82.46 %, bezw. 81.93 % Sn.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis Sn : CO_3 = 19.4 : 1, es ist demnach vorwiegend Zinnhydroxydul ausgefallen.[1]

Blei.

Bekanntlich geben Bleisalzlösungen mit den Karbonaten des Kaliums und Natriums Niederschläge, die nicht das normale Bleikarbonat $PbCO_3$, sondern je nach Temperatur und Konzentration mehr oder weniger basische Salze darstellen. Dagegen liefert die entsprechende Umsetzung mit Alkalisulfiten in der That das normale Bleisulfit, $PbSO_3$.[2] Unsere Versuche sollten entscheiden, ob dies durchweg der Fall ist, oder ob nicht unter besonderen begünstigenden Bedingungen auch basische Bleisulfite entstehen können.

Entsprechend der Umsetzungsgleichung

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + Na_2SO_3 = PbSO_3 + 2NaC_2H_3O_2$$

wurden 37.8 g krystallisierter Bleizucker und 12.58 g Natriumsulfit auf je 100 ccm gelöst und die normalen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegossen. Um eine Beimischung von Sulfat möglichst zu vermeiden, waren die Krystalle des Natriumsulfits vorher mit luftfreiem Wasser abgespült worden. Der schwere, weiße Niederschlag wurde nach dem Auswaschen im Vacuum getrocknet.

Die direkte jodometrische Bestimmnng der schwefligen Säure erwies sich als unsicher, da die Blaufärbung der Stärke nicht scharf eintrat. Es wurde daher der Umweg gewählt, dafs das Salz mit einer gewogenen Menge Kaliumchlorat und starker Salzsäure im Kölbchen erhitzt und das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung aufgefangen wurde. Aus dem Ausfall an freiem Jod, bezw. freiem Chlor wurde die schweflige Säure berechnet auf Grund der Gleichungen:

(1) $KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2$;

(2) $PbSO_3 + Cl_2 + H_2O = PbSO_4 + 2HCl$.

Ein Minus von J_2, bzw. Cl_2 entspricht also einem SO_3, also 253.08 Teile Jod je 79.86 Teilen SO_3.

Angewandt wurden 0.5510 g der Substanz und 0.2212 g $KClO_3$. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes waren im ganzen erforderlich 70.75 ccm 1/10 n-Natriumthiosulfatlösung.

[1] DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **35**, 448) erhielt durch Fällen mit einer konzentrierten Lösung von Bikarbonat in verschlossener Flasche einen Niederschlag $2SnO.CO_2$, der sich jedoch schnell zersetzte.

[2] Vgl. RÖHRIG, *Journ. pr. Chem.* (2) **37**, 233.

0.2212 g $KClO_3$ sollten ergeben 1.3734 g freies Jod,
statt dessen wurden gefunden 0.8953 „
also weniger 0.4781 „.

$$253.08(J_2) : 79.86(SO_2) = 0.4781 : x,$$

woraus $x = 0.15087$ g oder 27.38% SO_2.

Zur Bestimmung des Bleis wurde die Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht und das Bleisulfat gewogen.

0.6680 g Substanz gaben 0.7019 g $PbSO_4$, entsprechend 0.4794 g oder 71.76% Pb; 0.9390 g ebenso 0.9854 g $PbSO_4$, entsprechend 0.6730 g oder 71.83% Pb.

Das Atomverhältnis Pb : SO_2 ist hier 1.015 : 1, und die Zusammensetzung stimmt auf die Formel des wasserfreien normalen Bleisulfits:

	Berechnet		Gefunden	
Pb	206.39	72.11%	71.76	71.83%
SO_2	79.86	27.89 „		27.38 „
	286.25	100.00 „		99.21 „

Der Verlust kommt auf Rechnung eines hartnäckig zurückgehaltenen Restes von Feuchtigkeit.

Das normale Salz wurde nun mit einer gröfseren Menge Wasser etwa eine Viertelstunde gekocht. Da sich weder ein Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar machte, noch auch das Filtrat Jodlösung entfärbte, so war anzunehmen, dafs sich kein basisches Salz gebildet hatte, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Aus 0.4987 g des Salzes und 0.2568 g $KClO_3$ wurden statt der berechneten 1.5945 g J nur 1.1484 g erhalten, also ein Minus von 0.4461 g J, entsprechend 0.14077 g oder 28.23% SO_2.

Es wurde endlich die Darstellung des Sulfits unter Bedingungen ausgeführt, welche die Bildung eines basischen Sulfits möglichst begünstigen mufsten, nämlich die 1/10 normalen Lösungen der beiden Salze wurden in der Siedehitze vereinigt. Jedoch auch hier war ein Auftreten von freier schwefliger Säure nicht wahrzunehmen, und der ausgefallene Niederschlag bestand ebenfalls aus dem wasserfreien normalen Sulfit.

0.5021 g Substanz und 0.2489 g $KClO_3$ ergaben statt der berechneten 1.5454 g nur 1.0009 g freies Jod; das Minus von 0.5445 g entspricht 0.14026 g oder 27.94% SO_2.

Es fällt also selbst in stark verdünnter Lösung und in der Siedehitze nur das wasserfreie normale Bleisulfit $PbSO_3$.

Nach H. Rose[1] geben äquivalente Mengen Bleinitrat und Natriumkarbonat in kalter konzentrierter Lösung einen Niederschlag der

[1] *Pogg. Ann.* 84, 59.

Zusammensetzung $7PbO.6CO_2.H_2O$, aus verdünnter kalter ı zentrierter heifser $6PbO.5CO_2.H_2O$, aus verdünnter heifs $4PbO.3CO_2.H_2O$.

Familie V, Gruppe B: (N, P, As, Sb) Bi.

Wismut.

Muspratt[1] erhielt ein Sulfit des Wismuts beim Dur von schwefliger Säure „durch das salpetersaure Salz", hat e nicht analysiert; Röhrig[2] stellte durch Digestion von Wis mit wässeriger schwefliger Säure ein basisches Sulfit dar, des sammensetzung der Formel $2Bi_2O_3.3SO_3.5H_2O$ entsprach.

Die Umsetzung von Wismutsalzen mit Natriumsulfit scheinend noch nicht untersucht worden; nach Analogie des K und der basischen Wismutnitrate liefsen sich nachstehende Re als möglich voraussehen:

Zunächst konnte ein normales Wismutsulfit $Bi_2(SO_3)_3$ er gemäfs der Umsetzungsgleichung:

$$(1) \qquad 2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2SO_3 = Bi_2(SO_3)_3 + 6NaNO_3;$$

dann aber war eine mehr oder minder weitgehende Abspalt schwefliger Säure unter Eintritt von Hydroxyl zu erwarten, wie aus $Bi(NO_3)_3$ die basischen Verbindungen $Bi(OH)(NO$ $Bi(OH)_2NO_3$, bezw. $BiONO_3$ entstehen.

Auch hier war als erstes basisches Salz das drittel Sulfit $Bi(OH)SO_3$ vorauszusehen nach der Gleichung

$$(2) \qquad Bi_2(SO_3)_3 + 2H_2O = 2Bi(OH)SO_3 + H_2SO_3,$$

und aus diesem konnte durch weiteren Verlust von schweflig das zweidrittelbasische $[Bi(OH)_2]_2SO_3$ entstehen:

$$(3) \qquad 2Bi(OH)SO_3 + 2H_2O = [Bi(OH)_2]_2SO_3 + H_2SO_3,$$

das dann seinerseits wieder durch Austritt von Wasser in Bismutylkarbonat $(BiO)_2CO_3$ entsprechende Bismutylsulfit (I übergehen konnte:

$$(4) \qquad [Bi(OH)_2]_2SO_3 = (BiO)_2SO_3 + 2H_2O.$$

Das Atomverhältnis in den verschiedenen Salzen ist ı

(1)	$Bi : SO_3 = 2 : 3$ oder	$0.667 : 1$;
(2)	„ „ =	$1 : 1$;
(3)	„ „ =	$2 : 1$;
(4)	„ „ =	$2 : 1$.

[1] *Lieb. Ann.* **50**, 286.

[2] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 241.

Am wahrscheinlichsten erschien nach Analogie der basischen Wismutnitrate, dafs unter verschiedenen Versuchsbedingungen Gemische dieser Salze in verschiedenen Verhältnissen entstehen würden, was die Untersuchung auch bestätigte.

Die Darstellung der Niederschläge geschah in der Weise, dafs basisches Wismutnitrat von vorher genau festgestelltem Gehalt an Wismut in Wasser und eben der erforderlichen Menge Salpetersäure auf ein bestimmtes Volum gelöst und diese Lösung in die des Natriumsulfits eingegossen wurde. Von letzterem Salze wurden, um die vorhandene freie Salpetersäure zu binden, statt der theoretisch erforderlichen 3 Moleküle hier 4 bis 8 Moleküle angewendet.

Beim Zusammengiefsen der normalen Lösungen in der Kälte entstand sofort unter reichlichem Freiwerden von schwefliger Säure ein weifser schwerer Niederschlag, der erst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion ausgewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wurde. Das Filtrat war frei von Wismut.

Das trockene Salz färbte sich beim Erhitzen im Glasrohre unter Abgabe von schwefliger Säure und Wasser dunkel.

0.4392 g des Salzes verbrauchten 23.88 ccm 1/10 n-Jodlösung, entsprechend 0.09535 g oder 21.74 % SO_2; 0.3016 g ebenso 16.37 ccm, entsprechend 0.06536 g oder 21.67 % SO_2.

0.4308 g lieferten 0.3422 g Bi_2O_3, entsprechend 0.30718 g oder 71.30 % Bi; 0.4557 g ebenso 0.3618 g Bi_2O_3, entsprechend 0.32472 g oder 71.26 % Bi.

Das Atomverhältnis ist hier $Bi : SO_3 = 1.259 : 1$, oder rund $= 5 : 4$. Dies zeigt, dafs nur ein Teil des Salzes aus Bismutylsulfit bestehen kann, da dieses $Bi : SO_3 = 2 : 1$ erfordert; der Rest ist wohl als $Bi(OH)SO_3$ aufzufassen. Das Salz entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $(BiO)_2SO_3 . 3Bi(OH)SO_3 . H_2O$:

	Berechnet		Gefunden	
5Bi	1042.0	71.26 %	71.30	71.26 %
$4SO_3$	319.44	21.85 „	21.74	21.67 „
6O	95.76	6.55 „	—	—
5H	5.00	0.34 „	—	—
	1462.20	100.00 „		

In einem weiteren Versuche wurde nach Bildung des Niederschlages die Lösung sofort abgesaugt, um eine nachträgliche Einwirkung der frei gewordenen schwefligen Säure auf das Salz möglichst zu verhüten. Die Analyse ergab:

Beim Zusammengiefsen der normalen Lösungen in Siedehitze fiel der Niederschlag sehr dicht und schwer; auch trat der Geruch nach schwefliger Säure sehr stark auf. Das Auswaschen geschah hier mit heifsem Wasser bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion.

0.2404 g verbrauchten 9.62 ccm 1/10 n-Jodlösung, entsprechend 0.03841 g oder 15.97% SO_2; 0.3057 g ebenso 12.07 ccm, entsprechend 0.04820 g oder 15.76% SO_2.

0.4069 g gaben 0.3495 g Bi_2O_3, entsprechend 0.31373 oder 77.10% Bi; 0.4289 g ebenso 0.3702 g Bi_2O_3, entsprechend 0.33233 g oder 77.48% Bi.

Das Atomverhältnis ist hier Bi : SO_3 = 1.869 : 1, und die Zusammensetzung entspricht der Formel $9(BiO)_2SO_3 . Bi(OH)SO_3 . 2H_2O$:

	Berechnet		Gefunden	
19Bi	3959.6	77.67 %	77.10	77.48 %
$10SO_2$	798.6	15.66 „	15.97	15.76 „
21O	335.16	6.57 „	—	—
5H	5.00	0.10 „	—	—
	5098.36	100.00 „		

Es hat sich hier also vorwiegend Bismutylsulfit gebildet.

Ein Kontrollversuch zum ersten, bei welchem jedoch diesmal nur 3 Moleküle Natriumsulfit, also die theoretisch verlangte Menge, in Anwendung kamen, lieferte wieder überwiegend drittelbasisches Salz:

0.3312 g Substanz verbrauchten 17.1 ccm 1/10 n-Jodlösung, entsprechend 0.06828 g oder 20.61 % SO_2. 0.4630 g gaben 0.3579 g Bi_2O_3, entsprechend 0.32127 g oder 69.39 % Bi; 0.4138 g ebenso 3186 g Bi_2O_3, entspricht 0.2859 g oder 69.09 % Bi.

Das Atomverhältnis ist hier, ähnlich wie im ersten Versuche, Bi : SO_3 = 1.287 : 1 und führt auf die Formel $3(BiO)_2SO_3 . 7Bi(OH)SO_3 . 10H_2O$:

	Berechnet		Gefunden	
13Bi	2709.2	69.43 %	69.39	69.09 %
$10SO_2$	798.60	20.47 „	20.61	—
23O	367.08	9.41 „	—	—
27H	27.00	0.69 „	—	—
	3901.88	100.00 „		

Es wurden also je nach den Versuchsbedingungen die folgenden Niederschläge erhalten:

	a : b
$(BiO)_2SO_3 . 3Bi(OH)SO_3 . H_2O$,	= 1/3 : 1,
$3(BiO)_2SO_3 . 7Bi(OH)SO_3 . 10H_2O$,	= 3/7 : 1,
$2(BiO)_2SO_3 . 3Bi(OH)SO_3 . 2H_2O$,	= 2/3 : 1,
$4(BiO)_2SO_3 . Bi(OH)SO_3 . 5H_2O$,	= 4 : 1,
$9(BiO)_2SO_3 . Bi(OH)SO_3 . 2H_2O$,	= 9 : 1.

Dieselben werden am einfachsten aufgefafst als ...
Bismutylsulfit, $(BiO)_2SO_3$ (Salz *a*) mit drittelbasischem Wismutsulfit, $Bi(OH)SO_3$ (Salz *b*); das reine Salz $(BiO)_2SO_3$ wurde jedoch nicht erreicht.

Das von RÖHRIG erhaltene Salz $2Bi_2O_3.3SO_2.5H_2O$ kann hiernach auch geschrieben werden:

$$(BiO)_2SO_3.2Bi(OH)SO_3.H_2O\ ,\quad a:b = \tfrac{1}{2}:1.$$

Zum Vergleiche wurde in ganz analoger Weise das Karbonat des Wismuts gefällt. Auch hier wurden statt der von der Umsetzungsgleichung

$$2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2CO_3 = Bi_2(CO_3)_3 + 6NaNO_3$$

verlangten 3 Molekeln 4 Molekel Natriumkarbonat angewendet und die normale Wismutlösung in die Sodalösung eingegossen.

1.2177 g lieferten 0.1036 g CO_2, entsprechend 0.14127 g oder 11.60 % CO_3
0.6762 g ebenso 0.0570 g CO_2, entsprechend 0.0777 g oder 11.50 % CO_3.
0.5007 g ergaben 0.4515 g Bi_2O_3, entsprechend 0.4053 g oder 80.95 % *Bi*.

Das Atomverhältnis ist hier $Bi:CO_3 = 2.02:1$, d. h. es *ist* Bismutylkarbonat, $(BiO)_2CO_3.\frac{1}{2}H_2O$ entstanden, das sich anscheinend als einziges basisches Salz bei der Fällung von Wismutlösungen durch Alkalikarbonate bildet.

	Berechnet		Gefunden	
2Bi	414.8	80.53 %	80.95 %	—
CO_3	59.85	11.56 „	11.50 „	11.60 %
2O	31.92	6.17 „	—	—
$^1/_2H_2O$	8.98	1.74 „	—	—
	515.55	100.00 „		

Familie VI. Gruppe A: Cr, (Mo, W), U.

Chrom.

Die Untersuchung erstreckte sich auf Sulfite des dreiwertig Chroms.

Die von der Umsetzungsgleichung

$$Cr_2Cl_6 + 3Na_2SO_3 = Cr_2(SO_3)_3 + 6NaCl$$

verlangten äquivalenten Mengen beider Salze wurden in $^1/_{20}$ nor Lösung in Siedehitze zusammengebracht.

Zur Darstellung einer möglichst neutralen Lösung von (chlorid wurde die entsprechende Menge Kaliumbichromat ger gewogen, mit konzentrierter Salzsäure und Alkohol reduzi die grüne Lösung unter wiederholtem Zusatz von Wasser abg

efslich wurde das entstandene Chromchlorid-Chlorkalium mit ıer aufgenommen und die Lösung auf das verlangte Volum ıcht. Auf 14.73 g Chromchlorid waren erforderlich 6.3 g ıumsulfit, je auf 1 l Wasser gelöst. Beim Mischen der ın Lösungen entstand ein leichter grüner Niederschlag, unter hzeitigem Auftreten des Geruches nach schwefliger Säure. Er e ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.2996 g Substanz gaben 0.2401 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0824 g oder % SO_3 und 0.1460 g Cr_2O_3, entsprechend 0.1002 g oder 33.44 % Cr.

Das Atomverhältnis ist $Cr : SO_3 = 1.856 : 1$. In einem anderen ıuche wurden 1/10 normale Lösungen (31.7 g Cr_2Cl_6 und 12,58 g SO_3 in je 1 l) ebenfalls heifs zusammengebracht. Auch hier tand ein grüner Niederschlag; seine Analyse ergab:

0.3833 g lieferten 0.2003 g Cr_2O_3, entsprechend 0.1375 g oder 35.87 % Cr;
0 g lieferten 0.4728 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1623 g oder 28.73 % SO_3, und
1 g Cr_2O_3, entsprechend 0.2005 g oder 35.49 % Cr.

Das Atomverhältnis ist hier $Cr : SO_3 = 1.891 : 1$, das Salz also t wesentlich verschieden von dem aus 1/20 normaler Lösung ltenen. Beide weichen nicht erheblich von dem Verhältnis $SO_3 = 2 : 1$ ab, so dafs der Einfachheit halber die Formel $SO_3)_3 . 2Cr_2(OH)_6 . 6H_2O$ oder wohl besser $Cr_2(OH)_4SO_3 . 2H_2O$ nommen werden darf:

	Berechnet für $Cr_2(OH)_4SO_3 . 2H_2O$		Gefunden I	Gefunden II	
2Cr	104.90	36.36 %	33.44	35.87	35.49 %
SO_3	79.86	27.68 „	27.44	28.73	—
4(OH)	67.84	23.51 „			
$2H_2O$	35.92	12.45 „			
	268.52	100.00 „			

Ein gleichfalls aus 1/10 normaler Lösung, aber in der Kälte llter Niederschlag zeigte das Atomverhältnis $Cr : SO_3 = 1.241 : 1$, also erheblich weniger basisch als die aus heifser Lösung lenen Niederschläge:

0.4226 g Substanz gaben 0.2024 g Cr_2O_3, entsprechend 0.1389 g oder % Cr, und 0.3278 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1130 g oder 37.44 % SO_3.
0.5838 g gaben 0.2541 g Cr_2O_3, entsprechend 0.1744 g oder 30.61 % Cr.

Die Zusammensetzung des Salzes wird durch die Formel $SO_3(OH) . Cr(OH)_3 . 9H_2O$ wiedergegeben:

	Berechnet		Gefunden	
5Cr	262.25	30.42 %	30.43	30.61 %
$4SO_3$	319.44	37.06 „	37.44	—
7(OH)	118.72	13.77 „	—	—
$9H_2O$	161.64	18.75 „	—	—
	862.05	100.00 „		

Statt dessen kann die Formel auch geschrieben werden: $8Cr_2(SO_3)_3 . 7Cr_2(OH)_6 . 54H_2O$, wonach annähernd gleiche Molekeln normales Sulfit und Hydroxyd vorhanden wären.

Die Resultate unserer Untersuchung stehen insofern in Widerspruch mit Angaben von Berthier,[1] als derselbe in Chromoxydsalzlösungen durch Alkalisulfite selbst beim Kochen keinen Niederschlag erhalten konnte. Dagegen scheidet, wie Berthier[1] und Danson[2] angeben, eine Auflösung von Chromoxyd in schwefliger Säure beim Kochen ein basisches Salz $Cr_2(SO_3)_3 . Cr_2(OH)_6 . 13H_2O$ aus.

Durch doppelte Umsetzung zwischen äquivalenten Mengen Chromalaun und Natriumkarbonat erhielt Parkman[3] ein Karbonat der Formel $Cr_2O_3 . 2CO_2$; Wallace[4] aus Chromchlorid und Natriumkarbonat in sehr verdünnter Lösung ein solches von der Zusammensetzung $Cr_2O_3 . CO_2 . 4H_2O$; Langlois[5] giebt dem bei 100° getrockneten Niederschlage die Formel $2Cr_2O_3 . CO_2 . 6H_2O$.

Uran.

Die Untersuchung erstreckte sich nur auf Uranylverbindungen. Gemäfs der Gleichung

$$(UO_2)(NO_3)_2 + Na_2SO_3 = UO_2SO_3 + 2NaNO_3$$

wurden 10 g Uranylnitrat und 2.52 g Natriumsulfit auf je 20 ccm gelöst und die Normallösungen in der Kälte zusammengegossen. Es entstand sofort ein zitrongelber, flockiger Niederschlag, während zugleich der Geruch nach schwefliger Säure auftrat. Der Versuch, das Salz mit Wasser zu waschen, mifslang, da es hierbei allmählich eine kleisterähnliche Konsistenz annahm, auch fortwährend noch schweflige Säure abspaltete. Aus dem erst erhaltenen gelben, stark nach schwefliger Säure riechenden Filtrate schieden sich am folgenden Tage stecknadelkopfgrofse gelbe, kugelige Aggregate von mikroskopischen Säulen aus.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 77; vgl. Muspratt, *Lieb. Ann.* 50, 289.
[2] *Jahresber.* 1849, 248. [3] *Jahresber.* 1862, 49.
[4] *Jahresber.* 1858, 71; vgl. Lefort, *Jahresber.* 1847/48, 414.
[5] *Jahresber.* 1856, 551 (Anmerk.)

0.2700 g verbrauchten 12.88 ccm 1/10 n-Jodlösung, entsprechend 0.05143 g oder 19.05 % SO_3.

Die Bestimmung des Urans geschah durch Überführung in Oxydul mittelst Glühen im Wasserstoffstrome. 0.3754 g gaben 0.2414 g UO_2, entsprechend 0.21296 g oder 56.73 % U.

Das Atomverhältnis U : SO_3 ist 1 : 1, und es war somit das normale Uranylsalz entstanden:

	Berechnet für $(UO_2)SO_4.4H_2O$		Gefunden
U	238.8	56.53 %	56.73 %
SO_3	79.86	18.91 „	19.05 „
6O	95.76	22.67 „	—
8H	8.00	1.89 „	—
	422.42	100.00 „	

Es stimmt diese Formel mit der von anderen Autoren[1] gefundenen überein.

Da der aus der normalen Lösung erhaltene Niederschlag sich, wie schon erwähnt, nicht mit Wasser auswaschen liefs, wurde bei einer Wiederholung des Versuches der Mischung beider Lösungen das gleiche Volum Alkohol zugefügt und der hellgelbe Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen.

0.4490 g Substanz brauchten 20.52 ccm 1/10 n-Jodlösung, entsprechend 0.08194 g oder 18.25 % SO_3; 0.3200 g ebenso 14.72 ccm, entsprechend 0.05878 g oder 18.37 % SO_3; 0.2111 g ebenso 9.74 ccm, entsprechend 0.03889 g oder 18.42 % SO_3.

0.2291 g gaben 0.1524 g UO_2, entsprechend 0.1344 g oder 58.68 % U.

Das Atomverhältnis ist hier U : SO_3 = 1.07 : 1, das Salz in der Hauptsache also noch normal, mit wenig beigemengtem Hydroxyd.

In einem weiteren Versuche wurden die Normallösungen heifs zusammengegossen; der entstandene Niederschlag war mehr orangefarbig und liefs sich nicht mit heifsem Wasser auswaschen, da er hierbei so stark aufquoll, dafs der ganze Inhalt des Gefäfses zu einer Gallerte gestand. Er wurde daher, wie früher, mit Weingeist gewaschen.

0.3250 g verbrauchten 11.42 ccm 1/10 n-Jodlösung, entsprechend 0.04560 g oder 14.06 % SO_3; 0.2638 g ebenso 9.22 ccm, entsprechend 0.03682 g oder 13.95 % SO_3; 0.3691 g ebenso 12.85 ccm, entsprechend 0.05131 g oder 13.90 % SO_3.

0.4145 g Substanz lieferten 0.3151 g UO_2, entsprechend 0.27862 g oder 67.22 % U; 0.4137 g ebenso 0.3150 g UO_2, entsprechend 0.2779 g oder 67.17 % U.

---

[1] Vgl. Römmig, *Journ. pr. Chem.* [2] 37, 239.

Hier ist das Atomverhältnis $U : SO_3 = 1.605 : 1$, und die Zusammensetzung entspricht der Formel $5(UO_2)SO_3 . 3UO_2(OH)_2 . 10H_2O$:

	Berechnet		Gefunden		
8U	1910.4	67.12 %	67.22	67.17 %	
$5SO_3$	399.3	14.03 „	14.06	13.95	13.90 %
32O	510.72	17.94 „	—	—	—
26H	26.00	0.91 „	—	—	—
	2846.42	100.00 „			

Uranylnitrat und Natriumsulfit wurden nun in 1/10 normaler Lösung in der Kälte zusammengegossen und der Niederschlag mit Alkohol abgeschieden und gewaschen. Seine Analyse ergab:

0.2574 g Substanz verbrauchten 12.09 ccm 1/10 n - Jodlösung, entsprechend 0.04827 g oder 18.76 % SO_3; 0.2557 g ebenso 12.0 ccm, entsprechend 0.04792 g oder 18.74 % SO_3.

0.4222 g lieferten 0.3111 g UO_2, entsprechend 0.2745 g oder 65.01 % U.

Das Atomverhältnis $U : SO_3$ ist hier $1.159 : 1$, der Niederschlag besteht demnach zum gröfsten Teile noch aus normalem Uranylsalz, dem aber schon mehr Hydroxyd beigemengt ist, als dem aus kalter normaler Lösung gefällten.

Die kargen Angaben über Karbonate des Urans liefsen es wünschenswert erscheinen, die Darstellung eines solchen unter möglichst den gleichen Bedingungen, wie beim Sulfit, durchzuführen. Entsprechend der Gleichung

$$UO_2(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = (UO_2)CO_3 + 2NaNO_3$$

wurden 10 g krystallisiertes Uranylnitrat und 5.7 g krystallisiertes Natriumkarbonat zu je 20 ccm in Wasser gelöst und die normalen Lösungen in der Kälte vereinigt. Die Flüssigkeit färbte sich zunächst nur dunkler, dann aber trat eine heftige Kohlensäureentwickelung ein, und es schied sich ein orangefarbener Niederschlag ab, der mit Weingeist gewaschen wurde.

1.1425 g lieferten 0.0584 g CO_2, entsprechend 0.07963 g oder 6.97 % CO_3.

0.4627 g Substanz ergaben 0.3797 g UO_2, entsprechend 0.3350 g oder 72.39 % U; 0.3921 g ebenso 0.3184 g UO_2, entsprechend 0.2809 g oder 71.64 % U.

Die qualitative Prüfung hatte aufserdem einen Gehalt an Natrium in dem Salze ergeben, der dann quantitativ zu 0.81 % Na ermittelt wurde. Läfst man diese Verunreinigung aufser acht, so ergiebt sich ein Atomverhältnis $U : CO_3 = 2.598 : 1$, und die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel $3(UO_2)CO_3 . 5UO_2(OH)_2 . 6H_2O$:

	Berechnet		Gefunden		
8U	1910.4	72.84 %	72.39	71.64	72.16 %
$3CO_2$	179.55	6.85 „	6.97	—	—
32O	510.72	19.47 „	—	—	—
22H	22.0	0.84 „	—	—	—
	2622.67	100.00 „			

Jedenfalls ist das Uranylkarbonat weit basischer, als das unter analogen Bedingungen gefällte Sulfit.

PARKMAN[1] erwähnt ein Uranylkarbonat $3UO_2.2CO_2$ und ein solches $3UO_2.CO_2$, also vom Atomverhältnis 3:2, bezw. 3:1; letzterem nähert sich das von uns erhaltene.

Familie VII, Gruppe A: Mn.

Mangan.

In der Litteratur findet sich nur das normale Manganosulfit, $MnSO_3$, erwähnt, das durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Manganokarbonat, oder auch durch doppelte Umsetzung zwischen Manganacetat und Natriumsulfit dargestellt wurde, über dessen Wassergehalt aber verschiedene Angaben vorliegen. So fanden MUSPRATT[2] $2H_2O$, RAMMELSBERG[3] $2^1/_2H_2O$, WÄCHTER[4] und GORGEU[5] dagegen $3H_2O$. RÖHRIG[6] bestätigt die Angaben RAMMELSBERGS, mit denen auch die älteren von JOHN ziemlich übereinstimmen, und nimmt als sicher an, dafs nur ein Salz der Formel $2MnSO_3.5H_2O$ (bezw. $MnSO_3.2^1/_2H_2O$) existiert.

Nach diesen Angaben war die Bildung eines basischen Mangansulfits bei der Reaktion

$$MnSO_4 + Na_2SO_3 = MnSO_3 + Na_2SO_4$$

wenig wahrscheinlich, wenn auch nicht ausgeschlossen, da ja auch bei der analogen Reaktion durch Natriumkarbonat nicht das normale, sondern ein schwach basisches Karbonat $5MnCO_3.Mn(OH)_2$ gebildet wird (H. ROSE).[7]

24.0 g krystallisiertes Manganosulfat (mit $5H_2O$) und 12.58 g Natriumsulfit wurden zu je 100 ccm gelöst und diese normalen Lösungen nach dem Erkalten zusammengegossen. Die Fällung wurde zur Vermeidung von Oxydation in einem mit Kohlensäure gefüllten

[1] *Journ. pr. Chem.* [1] **89**, 119. [2] *Lieb. Ann.* **50**, 280.
[3] *Pogg. Ann.* **67**, 257. [4] *Journ. pr. Chem.* [1] **30**, 326.
[5] *Compt. rend.* **96**, 341. [6] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 243.
[7] *Pogg. Ann.* **84**, 52.

Gefäſse vorgenommen und der entstandene Niederschlag nach eintägigem Stehen in der Flüssigkeit in Kohlensäureatmosphäre abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Salz war auch nach dem Trocknen noch rötlichweiſs gefärbt, während eine an der Luft gefällte Probe sich rasch dunkel färbte.

0.1841 g erforderten 19.45 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.07776 g oder 42.24% SO_2; 0,3036 g ebenso 32.5 ccm, entsprechend 0.12977 g oder 42.71% SO_2.

0.5518 g lieferten, mit bromhaltiger Salzsäure oxydiert, 0.6898 g $BaSO_4$, entsprechend 0.23681 g oder 42.90% SO_2; 0.4312 g ebenso 0.5322 g $BaSO_4$, entsprechend 0.18271 g oder 42.37% SO_2. Die Bestimmung des Mangans geschah durch Glühen des mit Schwefel gemengten Salzes im Wasserstoffstrome im Roseschen Tiegel. 0.2561 g Substanz gaben 0.1189 g MnS, entsprechend 0.07515 g oder 29.38% Mn; 0.2948 g ebenso 0.1378 g MnS, entsprechend 0.0870 g oder 29.51% Mn.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der eines normalen Sulfites $MnSO_3 . 3H_2O$:

	Berechnet		Gefunden			
Mn	54.8	29.06%	29.38	29.51	—	—
SO_2	79.86	42.36 „	42.24	42.71	42.90	42.37%
$3H_2O$	53.88	28.58 „	—	—	—	—
	188.54	100.00 „				

Das Atomverhältnis in dem Salze ist 1.008:1, also sehr nahe das normale. Ein Salz der Formel $MnSO_3 . 2^1/_2H_2O$ verlangt 30.52% Mn und 44.48% SO_2.

In einem weiteren Versuche wurden $^1/_{10}$ normale Lösungen in der Kälte zusammengegeben. Es entstand zunächst nur eine geringe Trübung, nach einigen Stunden hatten sich jedoch kleine Krystallplättchen ausgeschieden, die mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden. Ihre Analyse ergab:

0.3180 g Substanz erforderten 33.70 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.13456 g oder 42.31% SO_2.

0.5943 g ergaben 0.2740 g MnS, entsprechend 0.17303 g oder 29.11% Mn.

Es hatte sich also auch hier das Salz $MnSO_3 . 3H_2O$ gebildet.

Die Bildung von basischem Salze war, wenn überhaupt eintretend, zu erwarten von einer Behandlung des normalen Salzes mit heiſsem Wasser oder auch von einer Fällung in verdünnter Lösung und in der Siedehitze.

Beim Kochen des früher erhaltenen normalen Salzes mit einer gröſseren Menge Wasser hinterblieb ein Salz mit dem Atomverhältnis $Mn : SO_2 = 1.078 : 1$ und einem Gehalt von 29.51% Mn

d —40.05% und 39.65% SO_3. Es war also eine nur wenig ...eb..liche Bildung von basischem Salz erfolgt.

Nunmehr wurden normale Lösungen von Mangansulfat und tri...umsulfit in der Siedehitze zusammengegossen und nach kurzem ...ch..en der rosafarbene Niederschlag auf dem Saugfilter gesammelt ...d ...mit heifsem Wasser ausgewaschen. Während des Siedens der ...ösung war deutlich der Geruch nach schwefliger Säure wahr...genommen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Niederschlages ergab:

0.2135 g Substanz erforderten 21.00 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.08385 g oder 39.41% SO_3; 0.1270 g ebenso 12.70 ccm, entsprechend 0.04971 g oder 39.93% SO_3; 0.2035 g ebenso 20.12 ccm, entsprechend 0.08034 g oder 39.48% SO_3.

0.3885 g Salz ergaben 0.2348 g MnS, entsprechend 0.1482 g oder 38.14% Mn.

Das Atomverhältnis ist hier 1.403:1, das Salz ist mithin erheblich basisch. Seine Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel $5MnSO_3 . 2Mn(OH)_2 . 8H_2O$:

	Berechnet		Gefunden		
7Mn	383.6	38.58%	38.14	—	—
$5SO_3$	399.3	40.15 „	39.41	39.93	39.48%
4(OH)	67.84	6.82 „	—	—	—
$8H_2O$	143.68	14.45 „	—	—	—
	994.42	100.00 „			

Als $^1/_{10}$ normale Lösungen ebenfalls heifs zusammengegossen wurden, zeigte der entstandene Niederschlag eine ähnliche Zusammensetzung, wie der vorige.

0.1060 g Substanz erforderten 9.90 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.03953 g oder 37.29% SO_3.

0.2820 g Salz gaben 0.1622 g MnS, entsprechend 0.1026 g oder 36.38% Mn.

Das Atomverhältnis ist hier $Mn:SO_3 = 1.422:1$; das Salz ist demnach im wesentlichen dem aus der konzentrierten Lösung gefällten gleich, doch zeigt es einen etwas höheren Wassergehalt, der etwa der Formel $5MnSO_3 . 2Mn(OH)_2 . 11H_2O$ entspricht.

Zu bemerken ist, dafs das basische Manganosulfit unter den von uns erhaltenen Sulfiten das einzige zu sein scheint, das unter gleichen Bedingungen basischer ausfällt, als das analog dargestellte Karbonat; es mag dies mit den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der normalen Salze zusammenhängen.

Familie VIII. Fe, Co, Ni; (Ru, Rh, Pd; Os, Jr, Pt).

Eisen.

1. Ferrosalze.

Das normale Ferrosulfit, $FeSO_3$, dargestellt durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrokarbonat in schwefliger Säure oder auch durch Auflösen von metallischem Eisen in überschüssiger schwefliger Säure, enthält nach MUSPRATT[1] $3H_2O$; den gleichen Wassergehalt hatten FORDOS und GÉLIS[2] gefunden, während KOENE[3] die Zusammensetzung der Formel $2FeSO_3 . 5H_2O$ entsprechend fand.
Über die Zusammensetzung des durch doppelte Umsetzung zwischen Ferrosalzen und Alkalisulfiten entstehenden Niederschlages konnten wir bestimmte Angaben nicht finden, es war jedoch vorauszusehen, dafs derselbe gleichfalls aus normalem Ferrosulfit besteht, da auch das Karbonat bei der analogen Reaktion normal fällt.

Zur Prüfung dieser Frage wurden, der Gleichung

$$FeCl_2 + Na_2SO_3 = FeSO_3 + 2NaCl$$

entsprechend, gleiche Molekeln beider Salze in normaler Lösung zusammengebracht. Die neutrale Lösung von Eisenchlorür war durch Einwirkung von Salzsäure auf überschüssiges Eisen dargestellt und enthielt 18.69% Eisen, bezw. 42.63% Eisenchlorür. 12.65 g $FeCl_2$ und 12.58 g Na_2SO_3 wurden auf je 100 ccm gelöst und die beiden Lösungen in einem von Wasserstoff durchströmten Apparate gemischt; in gleicher Weise geschah das Auswaschen. Da ein Trocknen des Niederschlages ohne Veränderung desselben zunächst nicht gelingen wollte, wurde derselbe noch feucht der Analyse unterworfen, da es ja in erster Linie sich um das Verhältnis $Fe:SO_3$ in dem Salze handelte, das durch einen Gehalt an Wasser nicht beeinflufst wird.

Zur Analyse wurde eine nicht gewogene Menge des feuchten Niederschlages vom Filter genommen und sofort in bromhaltige Salzsäure eingetragen. Aus der Lösung wurde das Eisen durch Ammoniak, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Es wurden erhalten 0.0706 g Fe_2O_3, entsprechend 0.0494 g Fe, und 0.2066 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0709 g SO_3.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis $Fe:SO_3 = 1:1$; es war also normales Ferrosulfit entstanden.

Bei der Darstellung des Salzes war die Beobachtung gemacht worden, dafs dem feinpulverigen, weifsen Salze gröber krystallinische

---

[1] *Lieb. Ann.* **64**, 241. [2] *Journ. Pharm.* (3) **4**, 333.
[3] *Pogg. Ann.* **63**, 266, 431.

Körnchen beigemengt waren, die sich durch Schlämmen leicht von dem feineren Pulver annähernd trennen liefsen. Die letzten Anteile an diesem wurden durch Waschen mit ganz schwach angesäuertem Wasser entfernt, wobei sie sich rasch lösten, während die Krystalle nur wenig angegriffen wurden, wie sich an den unter dem Mikroskop abgerundet erscheinenden Kanten derselben erkennen liefs.

Nach dem Trocknen wurden die Krystalle wie oben analysiert.

0.5550 g gaben 0.2378 g Fe_2O_3, entsprechend 0.1664 g oder 29.99% Fe
0.2554 g gaben 0.3128 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1073 g oder 42.01% SO_2.

Da das Atomverhältnis in dem Salze $Fe:SO_3 = 1.02:1$ ist, so liegt auch hier zweifellos normales Salz vor, und zwar stimmt die Zusammensetzung desselben auf die Formel $FeSO_3.3H_2O$:

	Berechnet		Gefunden
Fe	55.88	29.47%	29.99%
SO_2	79.86	42.11 „	42.01 „
$3H_2O$	53.88	28.42 „	—
	189.62	100.00 „	

Das von KOENE erwähnte Sulfit mit $2^1/_2H_2O$ verlangt 30.93% Fe und 44.20% SO_3.

Es wurden ferner äquivalente Mengen Eisenchlorür und Natriumsulfit in etwas stärker als normaler Lösung unter Einleiten von Wasserstoff in einem starkwandigen Glasrohr gemischt und dieses sodann zugeschmolzen. Nach etwa vierstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde der weifsliche Niederschlag rasch in Wasserstoffatmosphäre abgesaugt und erst mit warmem Wasser, in dem er sich merklich löste, dann mit stark verdünntem Weingeist gewaschen.

Er erwies sich etwas beständiger an der Luft, als der früher erhaltene, und war auch nach dem Trocknen im Exsiccator nur gelblich gefärbt.

0.2072 g des Salzes lieferten 0.1004 g Fe_2O_3, entsprechend 0.0702 g oder 33.88% Fe. Das Filtrat ergab 0.2816 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0968 g oder 46.71% SO_2. 0.2438 g Substanz gaben ebenso 0.1186 g Fe_2O_3, entsprechend 0.0823 g oder 33.75% Fe, und 0.3313 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1137 g oder 46.63% SO_2.

Da das Verhältnis $Fe:SO_3$ auch hier $= 1.04:1$ ist, so liegt ein normales oder doch sehr annähernd normales Salz vor, und zwar spricht dessen Zusammensetzung für die Formel $FeSO_3.2H_2O$:

	Berechnet		Gefunden	
Fe	55.88	32.55%	33.88	33.75%
SO_2	79.86	46.52 „	46.71	46.63 „
$2H_2O$	35.92	20.93 „	—	—
	171.66	100.00 „		

Der Mehrgehalt an Eisen rührt wohl von einer Oxydation während des Trocknens her. Es liegt die Vermutung nahe, daß Koene ein Gemisch von etwa gleichen Teilen der Salze mit 2 und 3 Molekülen H_2O unter den Händen hatte.

2. Ferrisalze.

Die Angaben über Ferrisulfit beziehen sich meist auf Präparate, die durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Ferrihydroxyd dargestellt wurden; die Zusammensetzung wird zu $2Fe_2O_3.3SO_2.3H_2O$, $Fe_2O_3.SO_2.6H_2O$ und $7H_2O$, $3Fe_2O_3.SO_2.7H_2O$ angegeben,[1] je nach der Darstellungsweise und Behandlung des Niederschlages.

Zur Darstellung von normalen Lösungen wurden nach der Gleichung

$$Fe_2Cl_6 + 3Na_2SO_3 = Fe_2(SO_3)_3 + 6NaCl$$

32.4 g Eisenchlorid und 37.74 g Natriumsulfit zu je 100 ccm gelöst und die Lösungen in der Kälte zusammengegossen. Die tiefrote, nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit färbte sich bei mehrtägigem Stehen an einem mäfsig warmen Orte heller und schied allmählich einen braungelben, amorphen Niederschlag aus, der gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

0.3763 g Substanz gaben 0.2476 g Fe_2O_3, entsprechend 0.1731 g oder 46.00 g Fe; aus dem Filtrate wurden erhalten 0.2517 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0863 g oder 22.93 SO_3.

Hier ist das Atomverhältnis $Fe : SO_3 = 2.867 : 1$ oder in runder Zahl 3 : 1, das Salz also stark basisch.

Der Versuch wurde mit 1/10 normaler Lösung in gleicher Weise wiederholt; auch hier war die Flüssigkeit erst rot, wurde dann heller und schied den braungelben Niederschlag aus.

0.2512 g Substanz lieferten 0.1625 g Fe_2O_3, entsprechend 0.1137 g oder 45.26 % Fe, und 0.1398 g ergaben 0.0943 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0323 g oder 23.10 % SO_3.

Das Atomverhältnis ist $Fe : SO_3 = 2.8 : 1$, also offenbar das gleiche Salz entstanden, wie aus normaler Lösung; die Zusammensetzung entspricht der Formel $2Fe_2(SO_3)_3.7Fe_2(OH)_6$ oder auch $FeSO_3(OH).2Fe(OH)_3$:

	Berechnet		Gefunden	
18Fe	1005.84	45.76 %	46.00	45.26 %
$6SO_3$	479.16	21.82 „	22.93	23.10 „
42(OH)	712.32	32.42 „		
	2197.32	100.00 „		

[1] Vgl. Koene, *Pogg. Ann.* **63**, 444; Gélis, *Chem. Centralbl.* **1862**, 1896; Muspratt, *Lieb. Ann.* **50**, 279.

Es wurden nun die $^1/_{10}$-normalen Lösungen jede für sich erhitzt und die Natriumsulfitlösung in die Eisenchloridlösung eingegossen. Unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure entfärbte sich die Lösung mehr und mehr, bis sie schliefslich fast wasserhell geworden war. Da sich auch nach dem Erkalten nichts ausschied, wurde die Lösung 14 Tage zur Seite gestellt und dann mit Alkohol versetzt, doch auch so keine Fällung erhalten. Augenscheinlich hatte im Wesentlichen eine Reduktion stattgefunden.

Schliefslich wurden beide Salze in stärker als normaler Lösung in ein Glasrohr eingeschmolzen. Es bildete sich sofort ein hell rostfarbiger Niederschlag; nach fünfstundigem Erhitzen des Rohres im Wasserbade wurde dasselbe nach dem Abkühlen geöffnet und der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab:

0.2722 g Substanz ergaben 0.1788 g Fe_2O_3, entsprechend 0.1251 g oder 45.96 % Fe, und 0.1985 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0681 g oder 25.02 % SO_3.

Ein zweites, in gleicher Weise dargestelltes Präparat ergab:

0.4071 g Substanz lieferten 0.2722 g Fe_2O_3, entsprechend 0.1906 g oder 46.77 % Fe, und 0.3055 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1048 g oder 25.74 % SO_3.

Das Produkt ist trotz abgeänderter Darstellungsweise nicht sehr verschieden von den oben beschriebenen Salzen, doch ist das hier erhaltene weniger basisch, da es das Atomverhältnis $Fe:SO_3 = 2.61:1$ zeigt, was sich leicht daraus erklärt, dafs in diesem Falle die freigewordene schweflige Säure am Entweichen verhindert war.

Die Zusammensetzung des Salzes wird durch die Formel $Fe_2(SO_3)_3 . 3Fe_2(OH)_6$ annähernd wiedergegeben:

	Berechnet		Gefunden	
8Fe	447.04	45.07 %	45.96	46.77 %
$3SO_3$	239.58	24.15 „	25.02	25.74 „
18(OH)	305.28	30.78 „	—	—
	991.90	100.00 „		

Da die Zusammensetzung der durch Alkalikarbonate aus Ferrisalzlösungen gefällten Niederschläge mit den Versuchsbedingungen stark zu variieren scheint,[1] so mufste, um vergleichbare Werte zu gewinnen, die Darstellung des Karbonats unter entsprechenden Verhältnissen ausgeführt werden, wie jene des Sulfits.

Die von der Gleichung

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 = Fe_2(CO_3)_3 + 3Na_2SO_4$$

[1] Vergl. namentlich Parkman, *Amer. J. science* (*Sill.*) [2] **34**, 321; *Jahresber.* **1862**, 50; Langlois, *Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 502; *Jahresber.* **1856**, 551; Wallace, *Jahresber.* **1858**, 71.

geforderten Mengen beider Salze, d. h. 56.2 g Ferrisulfa
85.8 g krystallisiertes Natriumkarbonat, wurden auf je 1 Liter
Beim Zusammengiefsen der beiden Lösungen in der Kälte ei
unter schwacher Kohlensäureentwickelung ein dicker dunkelb
Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und im V
getrocknet wurde. Die Analyse ergab:

1.9467 g Substanz lieferten 0.0430 g oder 2.21 % CO_2, entsp
3.014 % CO_3.

0.5258 g Substanz ergaben 0.4055 g Fe_2O_3, entsprechend 0.2839
53.99 % Fe.

Hiernach ist das Atomverhältnis Fe : CO_3 in dem Nieder
= 19.19 : 1.

Ein weiterer Versuch wurde mit halbnormalen Lösung
gestellt. Fällen, Auswaschen und Trocknen des Niedersc
geschah, wie zuvor.

2.0608 g Substanz gaben 0.0405 g oder 2.01 % CO_2, entsprechend 2.741
In je einem Fünftel der erhaltenen Lösung wurde das Eisen bestim
0.3065 g, bezw. 3055 g Fe_2O_3 erhalten, entsprechend 0.2146 g, bezw. 0.21
oder aufs ganze berechnet 52.06 % und 51.89 % Fe.

Hier ist das Atomverhältnis Fe : CO_3 = 20.31 : 1, als
nähernd das gleiche, wie oben. Abgerundet darf wohl 20 :
genommen werden, was zu der Formel $Fe_2CO_3(OH)_4 . 9Fe_2(OH)_6$

	Berechnet		Gefunden	
20Fe	1117.6	51.72 %	52.06	51.89 %
1CO_3	59.85	2.76 „	2.74	—
58(OH)	983.68	45.52 „	—	—
	2161.13	100.00 „		

Wallace fand bei der Analyse eines Niederschlages die I
$9Fe_2O_3 . CO_2 . 12H_2O$, Langlois sogar $17Fe_2O_3 . CO_2 . 18H_2O$.

Kobalt.

Normales Kobaltosulfit, $CoSO_3$, wird sowohl von Musprat
von Rammelsberg[2] beschrieben; ersterer erhielt es mit 5, le
mit 3 Molekeln Wasser. Röhrig[3] bestätigt die Existenz
Salze; er erwähnt auch ein rosenrotes, sehr leicht oxydables,
scheinlich basisches Salz. Über die Zusammensetzung der b
Fällung von Kobaltsalzen mit Alkalisulfiten entstehenden N
schläge finden sich nur kurze und allgemeine Angaben, v
basische Salze entstehen sollen.

[1] *Lieb. Ann.* **50**, 282. — [2] *Pogg. Ann.* **67**, 391.
[3] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 246.

Entsprechend der Gleichung

$$CoCl_2 + Na_2SO_3 = CoSO_3 + NaCl$$

den 23.7 g $CoCl_2 . 6H_2O$ und 12.58 g Natriumsulfit in Wasser ist und die Lösungen, da eine Vorprobe die aufserordentliche rdierbarkeit des entstehenden Niederschlages ergeben hatte, zur treibung von Luft mit Kohlensäure gesättigt. Nach dem Mischen beiden Lösungen entstand ein Niederschlag, der sich jedoch bei gesetztem Durchleiten von Kohlensäure wieder löste. Als hierauf Flüssigkeit gelinde erwärmt wurde, fiel ein schön rosenroter derschlag, der sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff ohne änderung erst mit Wasser, dann mit Alkohol auswaschen liefs. Analyse des trockenen Niederschlages ergab:

0.2154 g verbrauchten 23.30 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.09238 g r 42.89 % SO_2; 0.1510 g ebenso 16.25 ccm, entsprechend 0.06489 g oder 96 % SO_2.

Die Bestimmung des Kobalts geschah als Metall, nach vorheriger Fällung Oxydhydrat oder, in einem Falle, auch mit Nitroso-β-Naphtol.

0.4802 g Substanz gaben 0.1743 g oder 36.29 % Co: 0.2230 g ebenso 0.0807 g r 36.16 % Co; 0.3382 g ebenso 0.1248 g oder 36.89 % Co.

Das Atomverhältnis ist $Co : SO_3 = 1.15 : 1$, das Salz also zweifellos isch; seine Zusammensetzung nähert sich der Formel $5CoSO_3 . (OH)_2 . 10H_2O$:

	Berechnet		Gefunden		
6Co	351.6	36.46 %	36.29	36.16	36.89 %
$5SO_2$	399.3	41.40 „	42.89	42.96	—
2(OH)	33.92	3.51 „	—	—	—
$10H_2O$	179.6	18.63 „	—	—	—
	964.42	100.00 „			

Die wie zuvor bereiteten Lösungen wurden ferner unter Ein- n von Wasserstoff in ein starkwandiges Rohr eingefüllt und es zugeschmolzen. Dasselbe wurde sodann im Wasserbade unden erhitzt. Beim Öffnen nach dem Erkalten machte sich Geruch nach schwefliger Säure bemerklich; der Niederschlag hell rosenrot, wie in dem früheren Versuche, und wurde, wie schliefslich mit Alkohol ausgewaschen.

Die Analyse zweier gleichmäfsig dargestellter Präparate ergab:

I. 0.3582 g Substanz lieferten 0.4836 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1659 g oder 31 % SO_2;

0.2654 g Substanz enthielten 0.1002 g oder 37.37 % Co.

II. 0.3190 g Substanz erforderten 36.48 ccm $^1/_{10}$ n- Jodlösung, entsprechend 0.14566 g oder 45.66 % SO_2; 0.2180 g lieferten 0.0806 g oder 36.97 % Co.

Das Atomverhältnis ist hier Co : SO_3 = 1.102 : 1, und die Zusammensetzung wird wiedergegeben durch die Formel 10CoSO_3 . $Co(OH)_2 . 15H_2O$:

	Berechnet		Gefunden	
11Co	644.6	36.91 %	37.37	36.97 %
$10SO_3$	798.6	45.73 „	46.31	45.66 „
2(OH)	33.92	1.94 „	—	—
$15H_2O$	269.4	15.42 „	—	—
	1746.52	100.00 „		

Dafs das Salz weniger basisch ist, als das kalt gefällte, wird auch hier darin begründet sein, dafs die abgespaltene schweflige Säure nicht entweichen konnte.

Von basischen Kobaltkarbonaten, wie sie durch Fällen von Kobaltlösungen mit Alkalikarbonaten erhalten werden, sind untersucht worden:[1] $5CoO . 2CO_2 . 4H_2O$, $3CoO . CO_2 . 3H_2O$ und $4CoO\ CO_2 . 4H_2O$; dieselben sind sämtlich weit basischer, als die vorstehend beschriebenen basischen Sulfite des Kobalts.

Nickel.

Das normale Nickelsulfit, $NiSO_3$, dargestellt durch Auflösen des Hydroxyduls in schwefliger Säure, wird von verschiedenen Autoren beschrieben. Fordos und Gélis[2] erhielten es mit $6H_2O$ krystallisiert, Muspratt[3] ebenso, aufserdem aber auch ein Salz mit $4H_2O$; Rammelsberg[4] konnte nur das Salz mit $6H_2O$ erhalten, Röhrig[5] bestätigt jedoch die Existenz der beiden Verbindungen $NiSO_3 . 4H_2O$ und $NiSO_3 . 6H_2O$. Rammelsberg versuchte auch, durch doppelte Umsetzung zwischen Nickelsulfat und Natriumsulfit das Nickelsulfit darzustellen, machte jedoch dabei die Wahrnehmung, dafs der aus der Lösung, namentlich beim Erwärmen, ausfallende hellgrüne Niederschlag sich an der Luft rasch dunkel färbt; eine Analyse desselben hat er nicht ausgeführt, spricht jedoch die Vermutung aus, dafs sich hierbei ein basisches Salz bildet.

Ein Vorversuch, den wir anstellten, bestätigte die Veränderlichkeit des nach der Gleichung

$$NiSO_4 + Na_2SO_3 = NiSO_3 + Na_2SO_4$$

[1] Beetz, *Pogg. Ann.* **41**, 490; H. Rose, *Pogg. Ann.* **84**, 551; Setterberg, *Pogg. Ann.* **19**, 55; Winkelblech, *Lieb. Ann.* **18**, 263.

[2] *Journn. pr. Chem.* [1] **29**, 291. — [3] *Lieb. Ann.* **50**, 281.

[4] *Pogg. Ann.* **67**, 391. — [5] *Journ. pr. Chem.* [2] **37**, 245.

gebildeten Nickelsulfits an der Luft; in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff liefs sich jedoch der Niederschlag anscheinend unverändert auswaschen und trocknen, namentlich wenn als Waschflüssigkeit schliefslich verdünnter Weingeist angewendet wurde.

Normallösungen beider Salze (28.0 g $NiSO_4 . 7H_2O$ und 12.58 g Na_2SO_3, je auf 100 ccm gelöst) wurden mit Kohlensäure gesättigt und unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure gemischt. Wie beim Kobaltsulfit verschwand auch hier der erst entstandene geringe Niederschlag beim weiteren Durchleiten von Kohlensäure wieder; beim gelinden Erwärmen unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff entstand jedoch eine hellgrüne Fällung, während die Flüssigkeit ihre grüne Färbung beibehielt.

Zur Analyse des getrockneten Niederschlages wurde nach der Oxydation mit Brom und Salzsäure das Nickel durch Natronlauge als schwarzes $Ni_2(OH)_6$ gefällt und als Metall gewogen. 0.2956 g Substanz ergaben 0.2976 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1022 g oder 34.55% SO_3.
0.2103 g lieferten 0.0782 g oder 37.18% Ni.

Das Atomverhältnis ist hier $Ni : SO_3 = 1.466 : 1$, das Salz mithin nahezu anderthalbfach basisch; seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $2NiSO_3 . Ni(OH)_2 . 6H_2O$:

	Berechnet		Gefunden
3Ni	175.8	36.84%	37.18%
$2SO_3$	159.72	33.47 „	34.55 „
2(OH)	33.92	7.11 „	—
$6H_2O$	107.76	22.58 „	—
	477.20	100.00 „	

Das grüne Filtrat von diesem Niederschlage wurde nunmehr einige Zeit zum Sieden erhitzt. Es entstand ein reichlicher hellgrüner Niederschlag, die Flüssigkeit war gleichfalls noch grün gefärbt und roch schwach nach schwefliger Säure, enthielt also wohl noch normales Sulfit, das durch die schweflige Säure in Lösung gehalten wurde.

Die Analyse des Niederschlags ergab:

0.3654 g Substanz ergaben 0.1390 g oder 38.04% Ni; 0.2546 g ebenso 0.0982 g oder 38.57% Ni.

0.2097 g verbrauchten 18.95 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung, entsprechend 0.07567 g oder 36.08% SO_3; 0.2239 g ebenso 20.30 ccm, entsprechend 0.08106 g oder 36.20% SO_3.

Das Atomverhältnis ist $Ni : SO_3 = 1,423 : 1$, also dem des kalt gefällten Salzes nahe kommend.

Nach Lefort[1] fällt aus Nickelsalzlösungen durch Natriumkarbonat im wesentlichen ein Nickelkarbonat der Formel $2NiCO_3 . 3Ni(OH)_2$, mit 2 oder auch 5 Molekeln Wasser; dasselbe ist also 2.5fach basisch. Ein dreifach basisches Karbonat ist der natürlich vorkommende „Zaratit", $NiCO_3 . 2Ni(OH)_2 . 4H_2O$.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Wie die vorstehende Untersuchung ergeben hat, fallen bei der Umsetzung von Metallsalzlösungen mit Alkalisulfiten, speziell mit Natriumsulfit, nach dem Schema

$$2\overset{I}{M}\overset{I}{R} + Na_2SO_3 = \overset{I}{M}_2SO_3 + 2Na\overset{I}{R}$$

stets normal, unabhängig von Temperatur und Verdünnung, die Sulfite von Ag; Ca, Sr, Ba; Cd, $\overset{II}{Hg}$ (dieses als Doppelsalz); Tl; Pb; $\overset{II}{Fe}$.

Auch die Karbonate der Mehrzahl dieser Metalle fallen bei der analogen Reaktion durch Natriumkarbonat normal aus, basisch dagegen diejenigen des Bleis, Quecksilbers und, bei sehr starker Verdünnung, wohl auch das des Silbers; in Wasser löslich ist das normale Thallokarbonat.

Einen Übergang bilden die Sulfite von Mg, Zn, $\overset{II}{Sn}$, (UO_2), Mn, insofern diese unter günstigen Bedingungen, d. h. bei niederer Temperatur und aus konzentrierteren (normalen) Lösungen normal fallen oder auch die normalen Salze bei der Umsetzung neben basischen entstehen; sie scheiden sich im letzteren Falle meist aus den Mutterlaugen der basischen Fällungen aus.

In verdünnteren Lösungen, in der Wärme oder beim Behandeln der normalen Sulfite mit heifsem Wasser jedoch bilden sich mehr oder minder stark basische Sulfite dieser Metalle.

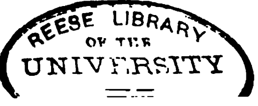
Die entsprechend dargestellten Karbonate sind ebenfalls basisch, und zwar meist in bedeutend höherem Mafse als die Sulfite.

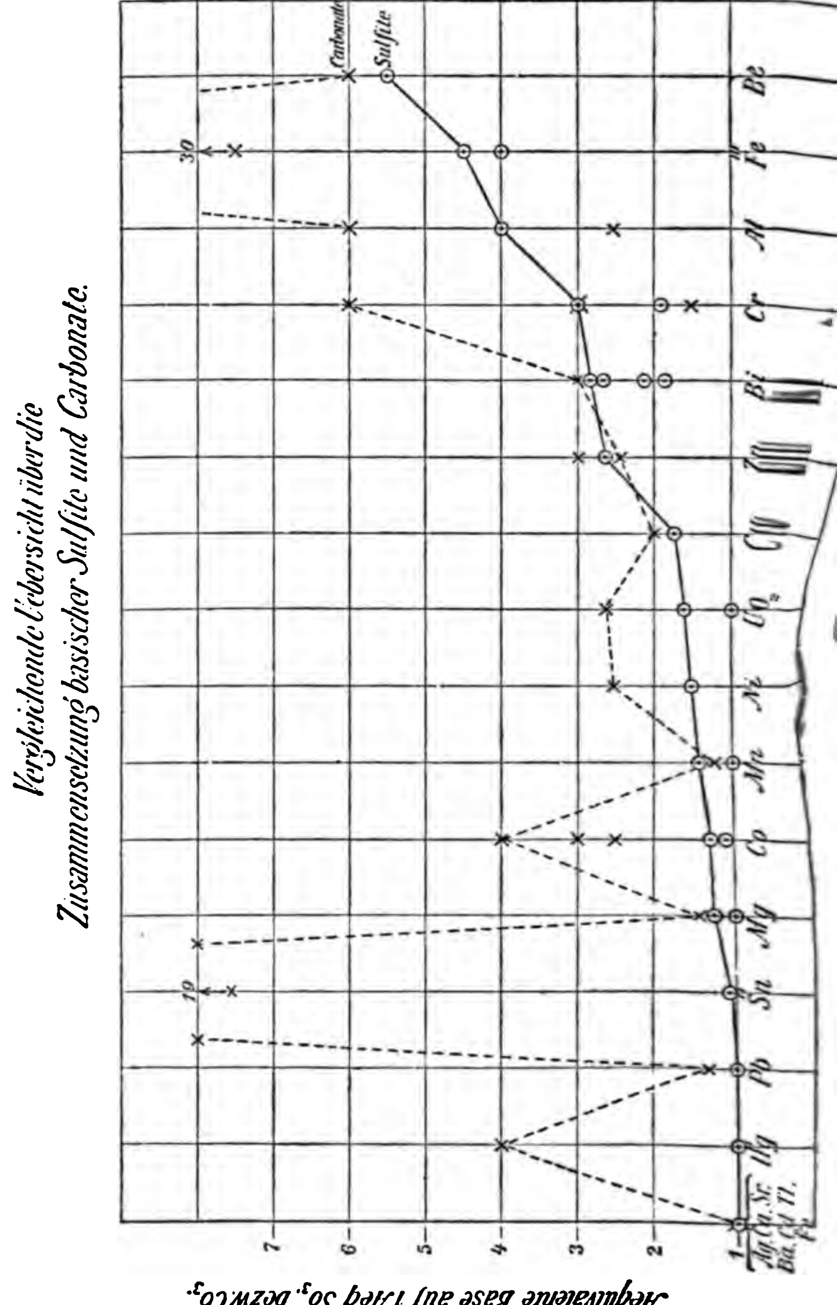
Stets basisch endlich fallen bei der doppelten Umsetzung die Sulfite der Elemente Cu, Be, Al, Bi, Cr, $\overset{III}{Fe}$, Co und Ni, wie auch die entsprechend dargestellten Karbonate.

Zur leichteren Übersicht haben wir die Ergebnisse nachstehend tabellarisch angeordnet. Spalte 1 enthält die Symbole der betreffenden Metalle, die Spalten 2 und 3 die Anzahl der Atome des betreffenden

[1] *Journ. Pharm.* [3] **15**, 21; vgl. auch Berthier, *Ann. Chim. Phys.* **18**, 61; Setterberg, *Pogg. Ann.* **19**, 56.

1	2	3	4	5	6	7
Symbol	Atome Metall	Gruppen SO_3	Atome Metall	Gruppen CO_3	Äquivalente auf 1 Äq. SO_3	Metall auf 1 Äq. CO_3
Ag	2	1	2	1	1	1
Ca	1	1	1	1	1	1
Sr	1	1	1	1	1	1
Ba	1	1	1	1	1	1
Cd	1	1	1	1	1	1
$\overset{\text{II}}{\text{Hg}}$	1	1	4	1	1	4
$\overset{\text{I}}{\text{Tl}}$	2	1	2	1	1	1
			7	6		1.17
Pb	1	1	6	5	1	1.2
			4	3		1.33
$\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$	1	1	1	1	1	1
Mg	1	1	5	4	1	1.25
	13	11	4	3	1.18	1.33
	1	1			1	
Zn	8	7	5	2	1.14	2.5
	13	5			2.6	
$\overset{\text{II}}{\text{Sn}}$	17	16	19	1	1.06	19
(CO_2)	1	1	8	3	1	2.67
	8	5			1.6	
Mn	1	1	6	5	1	1.2
	7	5			1.4	
Cu	7	4	2	1	1.75	2
Be	11	2	6	1	5.5	6
Al	8	3	4	1	4	6
			10	6		2.5
	5	4			1.9	
	13	10			1.95	
Bi	7	5	2	1	2.1	3
	9	5			2.7	
	19	10			2.85	
			2	2		1.5
Cr	5	4	2	1	1.9	3
	2	1	4	1	3	6
$\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$	3	1	20	1	4.5	30
	8	3			4	
			5	2		2.5
Co	11	10	3	1	1.1	3
	6	5	4	1	1.2	4
Ni	3	2	5	2	1.5	2.5




Vergleichende Uebersicht über die
Zusammensetzung basischer Sulfite und Carbonate.
Carbonate
Sulfite
Be
Fe
Al
Cr
Bi
Cu
Co
Ni
Mn
Cd
Mg
Sn
Pb
Hg
30
19
1
2
3
4
5
6
7
Aequivalente Base auf 1 Aeq SO_2 bezw. CO_2.

talls und jene der Gruppen SO_3 (Säurerest der schwefligen Säure), s sie sich aus der Zusammensetzung, bezw. den Formeln der ederschläge ergeben; in den Spalten 4 und 5 finden sich die tsprechenden Gröfsen für die Karbonate. In Spalte 6 und 7 endlich die Menge der Base auf Äquivalente umgerechnet, wobei als nheit je ein Säurerest SO_3 und CO_3 angenommen wurde.

Einen raschen Überblick gestattet die beigegebene Kurventafel. welcher die Metalle nach der zunehmenden Basizität ihrer Sulfite geordnet sind. Über dem Symbole des betreffenden Elementes nd die Äquivalente Basis, die auf je ein Äquivalent SO_3 entfallen, s Senkrechte von entsprechender Länge errichtet gedacht und e Endpunkte durch Ringe bezeichnet; ebenso für die Karbonate, o die Endpunkte der Senkrechten durch Kreuze angezeigt werden. ie den basischsten Sulfiten entsprechenden Punkte sind durch ausezogene, diejenigen der Karbonate durch punktierte Linien verunden. Ein Blick auf die so gebildeten Kurven läfst sofort erennen, dafs von einer Analogie der basischen Sulfite und Karbonate n weiterem Umfange nicht die Rede sein kann. Im allgemeinen ind die Karbonate stärker basisch, als die unter entsprechenden Verhältnissen gebildeten basischen Sulfite, was sich aus der geringeren Avidität der Kohlensäure gegenüber der schwefligen Säure zur Genüge erklärt; innerhalb dieses Rahmens aber machen sich die chemische Natur der Metalle und wohl auch die Löslichkeitsverhältnisse der betreffenden Salze in einem Grade geltend, dafs fast jede Regelmäfsigkeit verwischt wird. Die beim Zink beobachtete nahe Übereinstimmung zwischen dem basischen Sulfit und Karbonat findet sich ähnlich nur beim Magnesium, Mangan, Kupfer, Wismut und Beryllium wieder.

Wenn die Zusammensetzung der basischen Sulfite auch mit den iufseren Bedingungen der Darstellung etwas wechselt, so gestattet ie doch den Rückschlufs auf die stärker oder schwächer basische Natur der betreffenden Metalle gegenüber der schwefligen Säure.

Eingegangen bei der Redaktion am 3. April 1893.

Über die Trennung des Quecksilbers von Wismut auf elektrolytischem Wege.

Von

EDGAR F. SMITH und J. BIRD MOYER.

Die Frage, ob Quecksilber in Gegenwart von Salpetersäure durch den elektrischen Strom vollständig niedergeschlagen werden kann, ist bereits häufig erörtert und bejahend beantwortet worden. Es ergiebt sich auch aus dem Studium der vorliegenden Veröffentlichungen über Elektrolyse, dafs eine Quecksilberlösung dieser Art für die Fällung letzteren Metalles aus mehreren anderen mit ihm vermengten Metallsalzlösungen häufig anempfohlen wird. So bemerkt der Verfasser in der neuesten Ausgabe (der dritten) von CLASSENS *Quantitative Analyse durch Elektrolyse,* S. 147, bei der Beschreibung seines Verfahrens in der Analyse einer Legierung von Zinn, Blei, Wismut und Quecksilber, wie folgt:

„Aus der salpetersauren Lösung (dem Filtrat von Zinnoxyd) kann man zunächst das Quecksilber und einen Teil des Bleies als Superoxyd auf der positiven Elektrode fällen. Um die vollständige Abscheidung des Bleies zu bewirken, unterwirft man die von Quecksilber befreite Lösung nochmals der Elektrolyse, indem man die Schale mit dem positiven Pol des Stromerzeugers verbindet, verdampft zur Bestimmung des Wismuts die bleifreie Lösung zur Trockne und verfährt nach S. 81 etc. etc.“

Diese Anleitung berechtigt sicherlich zur Annahme, dafs Quecksilber von Wismut in Gegenwart von Salpetersäure auf elektrolytischem Wege getrennt werden kann. Qualitative Versuche wurden bereits vor Jahren in Bezug auf diese Frage von einem von uns (S.) angestellt, und zwar mit dem Resultat, dafs eine gleichzeitige Fällung beider Metalle aus salpetersaurer Lösung eintrat. Daher die Bemerkung in SMITHS *Elektrochemical Analysis*, S. 97, dafs „Quecksilber auf elektrolytischem Wege von Silber und Wismut nicht getrennt werden kann“. Vor kurzem angestellte Versuche von SMITH und SALTAR in Bezug auf das Verhalten von Kupfer und Wismut bestätigten letztere Behauptung. Um andere zu überzeugen, dafs diese beiden Metalle, Quecksilber und Wismut, auf

elektrolytischem Wege nicht trennbar sind, solange sie sich in salpetersaurer Lösung befinden, unterbreiten wir die letzthin erhaltenen Resultate zur gefälligen Einsicht.

Bei den ersten Versuchen kam die Lösung eines Quecksilbersalzes zur Verwendung, welche in 10 ccm 0.1132 g metallisches Quecksilber enthielt.

Versuch 1.

Zu 10 ccm der Quecksilberlösung (= 0.1132 g metallisches Quecksilber) wurden 5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) gegeben und mit Wasser auf 180 ccm verdünnt. Auf diese Lösung wirkte ein Strom von 0.6 ccm Knallgas in der Minute ein, und das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1132 g.

Versuch 2.

Die Gewichtsmenge des metallischen Quecksilbers war dieselbe, wie die im ersten Versuch angegebene. Das Volumen der Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) belief sich auf 3 ccm, während die Totalverdünnung 180 ccm betrug. Der verwandte Strom erzeugte 0.3 ccm Knallgas in der Minute, und das gefällte Quecksilber wog 0.1137 g.

Versuch 3.

Unter denselben Bedingungen, wie bisher angegeben, nur mit der Ausnahme, dafs das zugegebene Säurevolumen 10 ccm betrug und der Strom 0.3 ccm Knallgas in der Minute erzeugte, wog das gefällte Quecksilber 0.1131 g.

Versuch 4.

Bei diesem Versuche bestand der einzige Unterschied zwischen den oben angegebenen Bedingungen darin, dafs 15 ccm Säure zu der dem Strome ausgesetzten Lösung hinzugefügt wurden. Das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1131 g und hatte viel mehr das Ansehen von Tropfen, als in irgend einem der vorher angestellten Versuche.

Versuch 5.

Unter Beibehaltung der unter 3 und 4 angegebenen Versuche, nur mit dem Unterschied, dafs die Säuremenge auf 25 ccm erhöht wurde, wog das gefällte Quecksilber 0.1083 g. Im Filtrat wurde nicht gefälltes Quecksilber nachgewiesen. Ein zweiter Versuch ergab dasselbe Resultat, jedoch wogen die Metallniederschläge in zwei später angestellten Versuchen, bei Erhöhung des elektrischen Stromes auf 1 ccm Knallgas in der Minute, unter sonst gleichen Bedingungen:

a) 0.1130 g, b) 0.1130 g

und zwar war die Fällung eine vollständige. Es ergiebt sich jedoch aus dem Vorhergehenden, dafs es angebracht ist, bei Erhöhung der Säuremenge eine gleichzeitige Erhöhung des Stromes eintreten zu lassen.

Es bleibt noch zu bemerken, dafs die vom Verfasser angegebene Stromstärke durch Einschaltung eines Voltameters und Elektrolyten bestimmt wurde, ferner, dafs die Quecksilberniederschläge mit warmem Wasser und Alkohol ausgewaschen und durch behutsames Blasen auf die in der Hand ruhende Schale, sowie zeitweiliges Stehenlassen über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Die vom Verfasser angewandte Wismutlösung enthielt in 10 ccm 0.1432 g metallisches Wismut. Da die Bedingungen für eine vollständige Fällung dieses Metalles aus salpetersaurer Lösung bereits von Smith und Saltar angegeben sind, können wir zu einem Bericht über unsere Erfahrungen bei der Trennung dieser Metalle übergehen.

Versuch 1.

10 ccm Queksilberlösung (= 0.1132 g metallisches Quecksilber), 5 ccm Wismutlösung (= 0.0716 g metallisches Wismut) und 10 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. wurden auf 200 ccm verdünnt und einem Strome ausgesetzt, welcher 0.4 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das Gewicht des niedergeschlagenen Metalles betrug 0.1821 g. Die Anode war ebenfalls mit Wismutsuperoxyd bedeckt. Die Ausscheidung der Metalle war eine vollständige, aber das Quecksilber enthielt Wismut.

Versuch 2.

Bei Beobachtung der unter 1 angegebenen Bedingungen, jedoch Erhöhung des Säurevolumens auf 15 ccm, wog der Metallniederschlag 0.1850 g. Die Anode zeigte Wismut an, so dafs dieses Metall wiederum an beiden Polen auftrat.

Versuch 3.

In diesem Falle wurde die Säuremenge auf 25 ccm erhöht und der Strom auf 0.2 ccm Knallgas in der Minute erniedrigt. Die Fällung der Metalle erwies sich als unvollständig, während Wismut an beiden Polen auftrat. Bei Wiederholung des Versuches erwies sich die Fällung als unvollständig.

Versuch 4.

Der Strom wurde auf 0.8 ccm Knallgas in der Minute erhöht. Die Fällung war vollständig, aber Wismut trat an beiden Polen auf.

Versuch 5.

Bei diesem Versuch wurden die folgenden Bedingungen beobachtet: 10 ccm Quecksilberlösung (= 0.1132 g metallisches Quecksilber), 2 ccm Wismutlösung (= 0.0358 g metallisches Wismut), 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) wurden auf 180 ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welches 1.5 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1441 g. Der positive Pol war mit Wismutsuperoxyd bedeckt. Das Quecksilber enthielt metallisches Wismut. Die Fällung der Metalle war eine vollständige.

Versuch 6.

Unter gleichen Bedingungen, wie unter 5 angegeben, wog das niedergeschlagene Quecksilber 0.1445 g, und die Anode war mit Wismutsuperoxyd bedeckt.

Versuch 7.

Bei diesem Versuche bestand die einzige Änderung der unter 6 erwähnten Bedingungen in der Verminderung der Wismutmenge auf 0.0179 g. Das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1290 g und enthielt Wismut. Die Anode war mit Wismutsuperoxyd überzogen. Die Fällung der Metalle war vollständig.

Versuch 8.

Unter ähnlichen Bedingungen, wie in 7, nur mit der Ausnahme, dafs der Strom 1.4 ccm Knallgas in der Minute abgab, wog das niedergeschlagene Quecksilber 0.1284 g. Die Anode wies Wismutsuperoxyd auf.

Es ergab sich demnach, dafs die Metalle gleichzeitig niedergeschlagen werden. Zeitweilig schien sich sogar das Wismut früher auszuscheiden, als das Quecksilber, und zwar war dies unter den verschiedensten Bedingungen der Fall. Es ist daher unsere Ansicht, dafs die von Classen vorgeschlagenen Bedingungen (siehe oben) so modifiziert werden sollten, dafs sie mit den von uns angegebenen Thatsachen, sowie mit seiner eigenen persönlichen in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1880) **19**, 325 veröffentlichten Beobachtung übereinstimmen. Darin heifst es:

„Von Wismut konnte das Quecksilber auf diese Weise nicht getrennt werden. Beide Metalle scheiden sich gleichzeitig aus der sauren Lösung aus.“

Chemisches Universitäts-Laboratorium von Pennsylvanien, Philadelphia.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1893.

Über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride.

Von

ALEX. CLASSEN und B. ZAHORSKI.

Chloride, welche den höheren Sauerstoffverbindungen der Metalle entsprechen, sind nur wenige bekannt. Da derartige Verbindungen theoretisch von Interesse sind, so haben wir uns mit Versuchen zur Darstellung derselben beschäftigt. Im folgenden berichten wir zunächst über das

Bleitetrachlorid.

Während das Blei in organischen Verbindungen häufiger als tetravalent auftritt,[1] ist dasselbe in anorganischen Verbindungen durchweg zweiwertig. Es haben sich daher zur Entscheidung der Frage der Wertigkeit s. Z. verschiedene Chemiker bemüht, Salze darzustellen, in welchen das Blei als vierwertiges Metall vorhanden ist. Eine Verbindung, welche das Interesse der Chemiker besonders beanspruchte, ist die des Bleies mit Chlor. MILON[2] machte zuerst die Beobachtung, dafs ein höher chloriertes Produkt, als das normale Bleichlorid, sich bildet, wenn man Bleisuperoxyd in kalter, konzentrierter Salzsäure auflöst. Die resultierende, stark gelb gefärbte Flüssigkeit zersetzte sich mit Wasser und Alkalien unter Abscheidung von Bleisuperoxyd. Aus diesem Verhalten schlofs MILON die Anwesenheit einer neuen Verbindung des Bleies mit Salzsäure, oder möglicherweise die von Bleitetrachlorid.

SOBRERO und SELMI[3] fanden, dafs eine kalte, konzentrierte Chlornatriumlösung beim Sättigen mit Chlor gröfsere Mengen von Bleichlorid zu lösen im stande ist, und konstatierten dieselben in dieser Lösung ein bestimmes Mengenverhältnis zwischen Chlornatrium und etwaigem Bleitetrachlorid, nämlich $9NaCl$ auf $1PbCl_4$. RIVOT, BEUDANT und DAGUIN[4] bestätigten 1853 die Versuche von MILON und wollten

---

[1] Bleitetraphenyl-tetratolyl u. s. w. Vgl. A POLIS. *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1887). 716, 3331.

[2] *Journ. pharm.* [2], 28, 299. — [3] *Jahresber.* (1850), 322.

[4] *Ann. min.* [5] 4, 239.

dieselben beim Verdunsten einer Lösung von Bleisuperoxyd in kalter, konzentrierter Salzsäure im Vacuum über Kalilauge neben den Krystallen des normalen Bleichlorids auch solche von Bleitetrachlorid erhalten haben. Die Möglichkeit der Darstellung von krystallisiertem Bleitetrachlorid wird von NICKLES[1] mit Recht bestritten; letzterer beobachtete die Bildung einer Lösung von Bleitetrachlorid beim Chlorieren von Bleidichlorid, bei Gegenwart einer konzentrierten Lösung eines Alkalichlorids oder von Calciumchlorid. Auf Grund dieser Beobachtungen entwickelt nun SCHIFF[2] zuerst die Theorie der Tetravalenz des Bleies. Während NICKLES die Beständigkeit der Lösung von Bleitetrachlorid in Alkalichloriden nachwies, konstatierte DITTE[3] dasselbe für die Lösung dieses Chlorids in konzentrierter Salzsäure. NIKOLJUKIN[4] war der erste, welcher das Bleitetrachlorid in Form einer festen Verbindung, als Bleitetrachlorid-Chlorammonium, indes, wie wir nachweisen werden, in sehr unreinem Zustande, abschied. Derselbe stellte zunächst eine salzsaure Lösung von Bleitetrachlorid dar, indem er Bleisuperoxyd in zugeschmolzenen Röhren der Wirkung von kalter, konzentrierter Salzsäure aussetzte und die Flüssigkeit einer kalten, konzentrierten Lösung von Chlorammonium hinzufügte. Es scheidet sich hierbei das schwer lösliche Doppelsalz von Bleitetrachlorid-Chlorammonium aus, während das entsprechende Doppelsalz des Bleidichlorids in Lösung bleibt. Nach diesem Verfahren erhielt NIKOLJUKIN nur minimale Quantitäten eines unreinen Doppelsalzes, welches indes, neben Bleidichlorid, unzweifelhaft Bleitetrachlorid enthielt. Eine Formel für diese Verbindung aufzustellen, vermochte NIKOLJUKIN daher nicht; derselbe beschränkte sich vielmehr darauf, das Verhältnis von Blei zum Chlor festzustellen auf Grund der Reaktion, welche zwischen Bleitetrachlorid und Jodkaliumlösung eintritt. Das aus letzterer Lösung ausgeschiedene Jod wurde mittelst Natriumthiosulfat bestimmt. NIKOLJUKIN findet nach diesem Verfahren 40.6% Chlor, d. h. die ganze, im Bleitetrachlorid enthaltene Chlormenge (berechnet 40.69%), während nur die Hälfte hiervon, das wirksame Chlor in Reaktion tritt, denn die Umsetzung zwischen Jodkalium und Bleitetrachlorid kann nach unseren Untersuchungen nur nach folgender Gleichung verlaufen:

$$1.\ PbCl_4 + 2KJ = PbCl_2 + 2KCl + J_2$$
$$2.\ PbCl_2 + 2KJ = PbJ_2 + 2KCl.$$

[1] *Compt. rend.* **68**, 1118. — [2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8**, 1198.
[3] *Compt. rend.* **91**, 765. — [4] *Journ. d. russ. phys. chem. Ges.* (1885), 207.

Beim Titrieren mit Natriumthiosulfat werden daher nur zwei freie Jodatome, entsprechend zwei Chloratomen, gefunden, während die beiden anderen Chloratome, an Blei gebunden, sich gegen Jodkalium indifferent verhalten, d. h. sich nicht unter Jodausscheidung umsetzen. Es ist ferner bei Beurteilung des Gesamtchlors von 40.6 % zu berücksichtigen, dafs diese Zahl das Verhältnis von Chlor zum Blei in reinem Bleitetrachlorid ausdrückt und die absolute Menge bedeutend kleiner ist, da nicht das Tetrachlorid selbst, sondern ein Doppelsalz mit Chlorammonium untersucht wurde.

Aus den erwähnten Arbeiten geht hervor, dafs weder das Bleitetrachlorid, noch eine Verbindung desselben im reinen Zustande erhalten bezw. analysiert wurde und die Existenz dieses Chlorids mehr angenommen als bewiesen worden ist.

Bei unseren Studien über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf verschiedene Metalle und Metallsalze gelang es uns, u. a. das Bleitetrachlorid in Form verschiedener Doppelsalze in beliebig grofser Menge darzustellen und die Verbindungen genauer zu untersuchen. Die Darstellung geschah durch Einwirkung von flüssigem Chlor auf festem Bleidichlorid, bei Gegenwart von rauchender Salzsäure.[1] Nach vielen Versuchen, diese Reaktion unter Druck in verschiedenen zu diesem Zweck konstruierten Apparaten auszuführen, sind wir zur Anwendung der gewöhnlichen kleinen Bierflaschen mit sogenanntem Patentverschlufs übergegangen, welche sich als sehr zweckmäfsig erwiesen. Die Flasche wurde mit ca. 200 ccm rauchender Salzsäure und 25 g Bleidichlorid beschickt, in eine Kältemischung (Eis und Kochsalz) gestellt, flüssiges Chlor hinzugegeben und der mit Gummikappe versehene Porzellanstöpsel aufgedrückt. Der Inhalt dieser Flasche wies zwei Flüssigkeitsschichten auf, die untere aus Chlor und die obere aus Salzsäure, bezw. Bleichloridlösung. Nach 30 bis 40 Stunden war alles feste Bleichlorid verschwunden und eine homogene, gelbe Flüssigkeit von starkem Chlorgeruch gebildet. Bevor die Flasche geöffnet wurde, mufste, um ein Herausschleudern des Inhalts zu verhüten, der Inhalt auf etwa —30° C. (durch feste Kohlensäure und Äther) abgekühlt werden. Versuche, aus der Lösung des Bleitetrachlorids in Salzsäure ersteres rein zu isolieren, sind bislang ohne Erfolg geblieben.

[1] Flüssiges Chlor wirkt auf metallisches Blei und auf festes Bleichlorid ohne Zusatz von Salzsäure nicht ein, ebensowenig auf Bleisuperoxyd oder Mennige.

Bleitetrachlorid-Chlorammonium.

Wenn man die salzsaure Lösung von Bleitetrachlorid nach der Vorschrift von Nikoljukin zu einer Chlorammoniumlösung hinzufügt, so scheidet sich, je nach der Menge von Salzsäure, ein Doppelsalz mit beigemengtem Chlorammonium aus, was folgende Analysen beweisen:[1]

	I	II	III	IV	V
Wirksames Chlor	8.8 %	11.71 %	10.62 %	13.3 %	13.26 %
Blei	25.91 „	34.21 „	34.27 „	38.95 „	42.66 „

In dem reinen von uns dargestellten Doppelsalz beträgt die berechnete Menge des wirksamen Chlors 14.68% und die des Bleies 42.85%.

Verfährt man in der Art, dafs man eine kalte, konzentrierte Chlorammoniumlösung nach und nach zu der salzsauren Lösung des Bleitetrachlorids hinzugiebt, so dafs ein Teil des letzteren nicht in Doppelsalz übergeführt wird, so erhält man ein reines Produkt. Es ist erforderlich, den erhaltenen Niederschlag ohne Verzug mit Hülfe der Saugpumpe von der Flüssigkeit zu trennen und zur Entfernung des noch in Lösung befindlichen Bleitetrachlorids 5—6 mal mit kalter konzentrierter Salzsäure auszuwaschen. Das Bleitetrachlorid-Chlorammonium wird zunächst auf Thonplatten und dann mehrere Tage im Exsiccator über Kalk oder Natriumhydroxyd getrocknet. Die Masse ist alsdann trocken genug, um dieselbe zu pulverisieren und im Dampfbade gänzlich von Salzsäure zu befreien. Zersetzung des Salzes tritt erst bei einer Temperatur über 120° C. ein, so dafs das Trocknen im Dampfbade ohne Gefahr ausgeführt werden kann. Zur Analyse benutzten wir Salze, welche bei 80° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurden. Im folgenden geben wir, um die Konstanz der Zusammensetzung darzuthun, die Resultate, welche wir mit zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Doppelsalzen erhalten haben.

Doppelsalz I.

	Gefunden		Berechnet
Blei	42.67%	42.72%[2]	42.85%
Gesamtchlor	46.89 „	46.68 „ [3]	47.70 „
Wirksames Chlor	14.71 „	14.59 „ [4]	14.68 „
Ammonium	9.28 „	9.18 „ [5]	9.45 „

[1] Nikoljukin benutzte zum Auswaschen des Doppelsalzes Chlorammoniumlösung, welche, nach unseren Versuchen, das Salz zersetzt.

[2] Bestimmung als Bleisulfat und als Superoxyd durch Elektrolyse lieferten sehr gut übereinstimmende Resultate.

[3] [4] [5] Die zu diesen Ziffern gehörenden Anmerkungen befinden sich auf folgender Seite.

Doppelsalz II.

Blei	42.71 %	42.60 %
Gesamtchlor	46.94 „	46.85 „
Wirksames Chlor	14.51 „	14.60 „
Ammonium	9.31 „	9.22 „

Aus vorstehenden Analysen berechnet sich für das Bleitetrachlorid-Chlorammonium die Formel:

$$2PbCl_4 . 5NH_4Cl.$$

Das Doppelsalz stellt ein citronengelbes krystallinisches Pulver dar, welches in vollkommen trockenem Zustande in luftdicht schliefsenden Flaschen lange Zeit unzersetzt erhalten werden kann. Durch schwaches Erwärmen wird das Doppelsalz intensiv orange; eine Zersetzung desselben läfst sich erst bei Temperaturen über 120° C. konstatieren.

Durch Wasser erleidet das Bleitetrachlorid-Chlorammonium Zersetzung, welche verschieden verlaufen kann. Wenig Wasser löst das Doppelsalz mit schwach gelber Farbe auf, welche Färbung nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort, unter Abscheidung von Bleidichlorid verschwindet. Bei dieser Zersetzung ist der charakteristische Geruch der unterchlorigen Säure bemerkbar. Fügt man zu der erhaltenen gelben Lösung mehr Wasser hinzu, so färbt sich dieselbe schön klar braun; nach wenigen Augenblicken scheidet sich dann nach und nach ein brauner Niederschlag aus, welcher als Bleisuper-

---

[3] Nach der VOLHARDschen Methode in der Art bestimmt, dafs zu einer abgemessenen überschüssigen Silbernitratlösung das abgewogene Bleitetrachloriddoppelsalz nach und nach in kleinen Mengen hinzugegeben und geschüttelt wurde, bis die gelbe Farbe des Doppelsalzes verschwunden war. Es wurde alsdann einige Zeit unter Umrühren erwärmt und nach dem Erkalten Salpetersäure und 5 ccm Eisenalaunlösung hinzugefügt und der Silberüberschufs mittelst Rhodanammonium titriert.

[4] Zur Bestimmung wurde das Doppelsalz zu einer konzentrierten Jodkaliumlösung zugegeben und umgerührt, bis das Doppelsalz zersetzt war. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

[5] Wenn man das Ammoniak in der Art zu bestimmen versucht, dafs man eine abgewogene Menge des Doppelsalzes mit Natronlauge kocht und das frei werdende Ammoniak in titrierte Salzsäure überführt, so erhält man infolge Bildung von Natriumhypochlorid und Einwirkung desselben auf das Ammoniumsalz zu niedrige Resultate. Zur Ausführung der Bestimmung reduzierten wir zunächst das Doppelsalz, indem wir eine abgewogene Menge mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzten, nach einigem Stehen mit Salzsäure ansäuerten und erwärmten, bis Schwefelwasserstoff nicht mehr bemerkbar war. Die erhaltene Lösung konnte alsdann mit Natronlauge destilliert werden.

oxyd konstatiert wurde. Zerlegt man das Doppelsalz mit gröfseren Mengen von Wasser, so erhält man ziemlich alles Blei in Form von Superoxyd. Es kommt jedoch hierbei darauf an, ob man ein und dieselbe Menge von Wasser rasch oder nach und nach hinzugiebt; die erhaltenen Mengen von Bleisuperoxyd können bei derselben Quantität von Doppelsalz demnach verschieden ausfallen. Zusatz von Alkalien beschleunigt die Zersetzung der wässerigen Lösung; ähnlich wirken Natrium- und Ammoniumacetat. Erwärmt man das Doppelsalz mit einer Alkalichloridlösung, so tritt kein Bleisuperoxyd, sondern Bleichlorid auf.

Das Bleitetrachlorid verhält sich demnach geringen Mengen von Wasser gegenüber wie ein unstabiles Salz des vierwertigen Bleies, welches sich in Bleichlorid und in Chlor spaltet, welch letzteres Anlafs zur Bildung von unterchloriger Säure giebt. Gröfseren Mengen von Wasser gegenüber verhält sich das Bleitetrachlorid wie ein Säurechlorid, indem hierbei die Bleisäure $Pb(OH)_4$ oder $PbO(OH)_2$ frei wird. Es ist zu vermuten, dafs in dem Augenblicke, in welchem die Lösung durchsichtig braun gefärbt erscheint, Bleisäure als solche vorhanden ist und erst in dem Momente der Trübung das Anhydrid, das Bleisuperoxyd ausfällt.

Konzentrierte Salzsäure, Eisessig und Äther zersetzen das Bleitetrachlorid-Chlorammonium nicht, dagegen wirkt Alkohol zersetzend unter Bildung von Aldelyd ein. Beim Überleiten von völlig trockenem Ammoniakgas über das Doppelsalz beobachtet man keine Veränderung desselben; bei Gegenwart von Wasser bräunt sich die Verbindung unter Ausscheidung von Bleisuperoxyd. Da das Bleitetrachlorid mit verschiedenen anderen anorganischen Chloriden keine unlöslichen Doppelsalze bildet, so haben wir versucht, Salze mit organischen Basen zu erhalten. Als solche haben wir zunächst Chinolin und Pyridin in Betracht gezogen. In der That liefern salzsaures Chinolin und salzsaures Pyridin schwer lösliche Verbindungen, welche man ohne Schwierigkeit in gröfseren Mengen rein darstellen kann.

Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat.

Fügt man zu der salzsauren Lösung des Bleitetrachlorids unter starker Abkühlung eine solche von Chinolinchlorhydrat, so bildet sich sofort ein citronengelber krystallinischer Niederschlag, welcher nach sofortiger Filtration mit der Saugpumpe und Auswaschen mit

kalter, konzentrierter Salzsäure aus reinem Doppelsalz besteht, welches wie das Ammoniumdoppelsalz behandelt wurde. Die Analyse dieser Verbindung, resp. die Bestimmung von Blei, Gesamtchlor und von wirksamem Chlor nach den früher angegebenen Methoden lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Blei	30.78 %	30.43 %
Gesamtchlor	30.12 „	30.28 „
Wirksames Chlor	10.28 „	10.42 „

Aus diesen Werten berechnet sich die Formel:

$$PbCl_4\,2C_9H_7\,NHCl.$$

Dieses Doppelsalz ist weit beständiger, als das Bleitetrachlorid-Chlorammonium; dasselbe kann auch bis über 120° C. ohne Zersetzung erhitzt werden. Beim Erwärmen färbt sich das Salz tief orange, welche Färbung noch einige Zeit nach dem Erkalten bestehen bleibt. Das Verhalten des Salzes gegen Wasser ist ein analoges, wie das des Chlorammoniumdoppelsalzes. Durch freies Chinolin oder Pyridin tritt Zersetzung unter Ausscheidung eines dunklen Niederschlages ein. In heifsem salzsauren Chinolin löst sich das Salz ziemlich leicht auf, beim Erkalten unzersetzt auskrystallisierend. Erhitzt man indes die Lösung längere Zeit zum Kochen, so krystallisiert beim Erkalten ein weifses Salz aus, welches wahrscheinlich aus Bleidichlorid mit Chinolinchlorid besteht. In konzentrierter kalter Salzsäure ist das Doppelsalz ebenfalls löslich, und zeigt diese Lösung in ihrem Verhalten Übereinstimmung mit der vorhin erwähnten.

Über die Einwirkung von Brom- und Jodkalium auf Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat.

Bleitetrachloridchlorammoniumdoppelsalz zu einer konzentrierten Lösung von Brom- oder Jodkalium hinzugefügt, zersetzt sich fast augenblicklich unter Ausscheidung von Brom, resp. Jod.

Durch Umsetzung von Bleitetrachloridpyridinchlorhydrat mit den genannten Salzen entstehen Verbindungen, welche sich schon in der Kälte leicht zersetzen. Ein anderes Verhalten zeigt das Bleitetrachloridchinolinchlorhydratdoppelsalz, welches durch Umsetzung mit Brom- und Jodkalium beständige Verbindungen bildet. Fügt man

[1] Zur Bestimmung des Bleies durch Elektrolyse als Superoxyd mufste zur Entfernung des Chinolins die Verbindung zunächst mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

zu einer kalt gesättigten Lösung von Bromkalium unter Abkühlung kleine Portionen von fein gepulvertem Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat, so geht die gelbe Farbe des Pulvers allmählich durch tieforange in mennigrot über, und die Lösung färbt sich schwach gelb; es ist zur vollständigen Zersetzung erforderlich, die Masse zu verreiben, bis keine gelbe Punkte mehr sichtbar sind. Da die Verbindung in Berührung mit der Mutterlauge sich teilweise zersetzt, so wird der Niederschlag möglichst bald abgeprefst und auf Thonplatten getrocknet.

Die Analyse der im Vacuum bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet
Brom	50.79 %	50.71 %	50.60 %
Blei	21.62 „		21.81 „

entsprechend der Formel: $PbBr_4 2C_9H_7NHBr$.[1]

Die Verbindung bildet ein schweres zinnoberrotes Pulver, welches sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter partieller Zersetzung auflöst. Kochendes Wasser zersetzt die Substanz rascher, unter Abgabe von Brom; beim Erkalten krystallisieren leicht gelb gefärbte verfilzte Nadeln aus, welche wahrscheinlich aus einer Verbindung von Bleibromid mit Chinolinbromhydrat, gemengt mit Bleibromid, bestehen. Wir konstatierten in derselben 43.5 — 43.65 % Brom und 45.37 % Blei und qualitativ Chinolin.

Alkalihydroxyde und Karbonate liefern beim Kochen einen bleisuperoxydhaltigen Niederschlag unter gleichzeitiger Ausscheidung von Chinolin. Durch Alkohol wird der Verbindung Brom entzogen.

Ganz analog wie mit Bromkalium setzt sich das Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat mit Jodkalium um; es resultiert ein braunschwarzes Pulver, welches folgende Zusammensetzung besitzt:

	Gefunden		Berechnet
Jod	62.25 %	62.20 %	62.00 %
Blei	16.63 „		16.79 „

entsprechend der Formel $PbJ_4 2C_9H_7NHJ$.[2]

---

[1] Mit Jodkalium zersetzt sich die Verbindung unter Jodausscheidung und Bildung eines schwarzbraunen Niederschlages. Durch Titration wurden 14 bis 14.3 % wirksames Brom gefunden; die obige Formel verlangt 16.8 %. Die Umsetzung mit Jodkalium ist demnach nicht quantitativ.

[2] Die direkte Bestimmung des wirksamen Jods ergab wie bei der Bromverbindung zu niedrige Werte, da die Umsetzung eine unvollständige ist. Gefunden wurden 17.5 und 18 %; die berechnete Menge beträgt 21.01 %.

Die braunschwarze, an Mangansuperoxyd erinnernde Substanz erhält beim Zerreiben im Mörser Metallglanz. Durch Wasser zersetzt sich dieselbe unter Ausscheidung von Bleijodid. Beim Kochen entweichen reichlich Joddämpfe. Alkalihydroxyde und kohlensaure Alkalien bilden einen Niederschlag, in welchem Bleisuperoxyd nachgewiesen werden kann. Alkohol und Äther entziehen der Verbindung Jod.

Nach den Analysen und Reaktionen sind die beiden beschriebenen Verbindungen wohl als höher bromierte und jodierte **Bleisalze** anzusprechen. Gegen die Annahme, dafs das durch Bleitetrachlorid ausgeschiedene Brom, resp. Jod an Chinolin addiert wird, sprechen vorzugsweise folgende Thatsachen:

1. Die Farbe der Jodadditionsprodukte ist eine dunkelgrüne, während das von uns dargestellte Salz eine braunschwarze Farbe besitzt;

2. sind bislang nur Additionsprodukte des Chinolins mit 2 oder 4 Atomen Brom, resp. Jod bekannt.[1] Hiernach könnten die obigen Verbindungen die Zusammensetzung: $PbBr_2C_9H_7NBr_2HBr$ oder $PbBr_22C_9H_7NBr_2HB$ besitzen. Die erstere Verbindung entspricht einem Bromgehalt von 54.1% und einem Bleigehalt von 28.02%, die zweite 65.4% Brom und 21.1% Blei, gegenüber 50.79% Brom und 21.62% Blei, welche wir konstatiert haben. Möglich ist indes die Bildung einer Verbindung von der Formel: $PbBr_2C_9H_7NBr_2HB + C_9H_7NHBr$, welche ebenfalls 50.6% Blei und 21.81% Brom verlangt.

Bleitetrachlorid-Pyridinchlorhydrat.

Dieses Salz bildet sich auf gleiche Art, wie das vorhin beschriebene Chinolin-Doppelsalz als tief gelber, in konzentrierter, kalter Salzsäure schwer löslicher krystallinischer Niederschlag. In Pyridin ist das Doppelsalz leicht auflöslich; aus konzentrierter heifser Flüssigkeit krystallisieren gelbe Nadeln aus, und erstarrt die Mutterlauge zu einer gelben, wachsartigen Masse.

Die Analyse der Doppelsalze ergab folgende Werte:

	Gefunden		Berechnet
Blei	32.3%		32.4%
Gesamtchlor	35.85 „	36.0%	36.1 „
Wirksames Chlor	11.2 „	11.2 „	11.1 „

[1] BEILSTEIN, 8, 741.

aus welchen sich die Formel

$$2PbCl_4 . C_5H_5NHCl$$

ableitet. Das Salz hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das Bleitetrachlorid-Chlorammonium. Die Eigenschaften desselben sind übereinstimmend mit den beiden oben beschriebenen Verbindungen.

An dieser Stelle mag bemerkt werden, dafs das Bleitetrachlorid-Chlorammonium sich ohne Chlorentwickelung in heifsem Pyridinchlorhydrat auflöst und aus dieser Lösung beim Erkalten sich kleine citronengelbe Krystalle ausscheiden, welche nach dem Trocknen, mit Natronlauge erwärmt, starken Pyridingeruch, aber kein Ammoniak entwickeln. Das Pyridinchlorhydrat scheint demnach an die Stelle des Chlorammoniums zu treten und mit Bleitetrachlorid das erwähnte Doppelsalz zu bilden.

Zum Vergleich der Doppelsalze des Bleitetrachlorids mit Chinolin- resp. Pyridinchlorhydrats mit den entsprechenden Doppelverbindungen des einfachen Bleichlorids haben wir auch letztere, welche unseres Wissens nach unbekannt sind, dargestellt.

Bleidichlorid-Pyridinchlorhydrat.

Beim Kochen von reinem krystallisierten Bleichlorid mit einer Lösung von Pyridinchlorhydrat löst sich ersteres in ziemlich grofsen Mengen auf und scheidet sich aus der abfiltrierten Flüssigkeit Bleichlorid-Pyridinchlorhydrat in Form von glänzenden Nadeln aus. Die erhaltenen Krystalle werden zuerst auf einer Thonplatte und alsdann zwischen Filtrierpapier unter Druck längere Zeit belassen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
Blei	48.29 %		48.4 %
Chlor	27.34 „	27.38 %	27.44 „

aus welchen sich die Formel

$$3PbCl_2 . 4C_5H_5NHCl$$

ableitet. Durch Alkohol und Salzsäure wird das Salz unter Abscheidung von Bleichlorid zersetzt.

Bleidichlorid-Pyridindoppelsalz.

In kochendem Pyridin löst sich das Bleichlorid ziemlich schwer auf, 100 ccm desselben etwa 1.5 g. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisieren dünne, lange, farblose Nadeln aus. Selbst gut ge-

trocknete Krystalle zeigen noch Pyridingeruch, welches durch Lösungsmittel ohne Zersetzung der Verbindung nicht entfernt werden kann.

Die Analyse führte zu der Formel

$$3PbCl_2 4C_5H_5N.$$

	Gefunden		Berechnet
Blei	53.74%		53.8 %
Chlor	18.45 „	18.43%	18.45 „

Wir gestatten uns schliefslich noch, zu erwähnen, dafs beim Verdunsten einer Lösung von Bleitetrachlorid in Salzsäure Krystalle von Bleidichlorid in Form von rhombischen Blättchen, oft von 1 cm Länge, sich ausscheiden. Aus einer Lösung von Bleitetrachlorid in Chlorkalcium nehmen die sich ausscheidenden Krystalle von Bleidichlorid die Form von Pyramiden an. Diese beiden Krystallformen sind auf andere Art auch von Schabus[1] erhalten und beschrieben worden.

Flüssiges Chlor wirkt auf festes Kobaltchlorür nicht ein. Chloriert man das genannte Salz bei Anwesenheit von konzentrierter Salzsäure, so bemerkt man nach einiger Zeit, dafs die blau gefärbte Lösung in eine hellgrüne übergeht. Versetzt man diese vorher stark abgekühlte Flüssigkeit mit Pyridin bis zum Entstehen einer dunkelgrünen Lösung, so krystallisieren dunkelgrüne Schuppen aus, welche nach dem Absaugen, Auswaschen mit Alkohol (zur Entfernung von Kobaltchlorürverbindungen) und Trocknen kaum nach Pyridin riechen. In Alkohol und Äther ist die Verbindung fast unlöslich, in Chloroform und konzentrierter Salzsäure wenig löslich. Das Salz enthält das Kobalt als ein höheres Chlorid, was aus seinem Verhalten gegen Alkalihydroxyde hervorgeht. Die Analyse desselben führte zu der Formel

$$Co_2Cl_6 10C_5H_5N 2CoCl_2,$$

welche indes noch der Bestätigung bedarf.

Über diese Verbindung, sowie über andere Chloride werden wir in einer zweiten Mitteilung näheres berichten.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Techn. Hochschule, 13. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1893.

---

[1] *Ber. d. Akad. der Wiss. zu Wien* 1850.

Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure.

Von

Anton Karl Reischle.

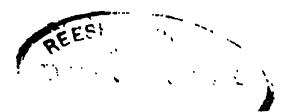
Mitgeteilt von Gerhard Krüss.

Bei Untersuchungen über die Zusammensetzung künstlich hergestellter Borate, sowie auch bei anderen analytischen Untersuchungen aus dem Gebiete der angewandten Chemie ist es in der letzten Zeit wiederholt zur Geltung gekommen, wie schwierig quantitative Borsäurebestimmungen in wirklich exakter Weise durchführbar sind. Eine gröfsere Anzahl teils direkter, teils indirekter Methoden steht zu unserer Verfügung, und nachdem schon früher bei Untersuchungen über Beryllborate[1] und auch jetzt bei einer Arbeit über Alkaliborate[2] auch im hiesigen Laboratorium die Schwierigkeiten genauer Borsäurebestimmungen lebhaft empfunden wurden, nahm Herr Dr. A. Reischle im vorigen Jahre die folgende vergleichende Prüfung der zumeist gebräuchlichen Verfahren vor, soweit hierüber nicht schon unbestrittene Daten vorlagen.

1. Wägung als basisches Magnesiumborat und Gehaltsbestimmung desselben an Magnesia.

C. Marignac[3] schlug vor, eine schwach saure, Borsäure haltende Lösung mit Chlormagnesium und Chlorammonium im Überschufs zu versetzen und einzudampfen. Der Glührückstand, welcher basisch borsaure Magnesia und aus Chlormagnesium entstandene überschüssige Magnesia enthält, wird zur Wägung gebracht und in dem Rückstand die gesamte Magnesia bestimmt; Borsäure berechnet sich aus der Differenz. Vor einiger Zeit versuchten Krüss[4] und Moraht, diese Methode bei der Analyse von Berylliumboraten zu verwenden, erhielten jedoch hierbei, wie auch bei der Analyse von Borax nach

[1] G. Krüss und H. Moraht, *Lieb. Ann.* **260**, 1890.
[2] Näheres in einer in Bälde folgenden Mitteilung.
[3] *Zeitschr. anal. Chem.* **1**, 405; Fresenius, *Quantitative Analyse*, **1**, 422.
[4] L. c.



diesem Verfahren, nur sehr ungenügende Resultate. Auch A. Reischle versuchte, eingewogene Borsäure auf diesem Wege wiederzugewinnen, jedoch mit dem gleich mangelhaften Ergebnisse, so dafs auf Anführung der betreffenden Analysen verzichtet sei.

2. Bestimmung der Borsäure durch Zersetzung von abgewogenem Natriumkarbonat.

H. Rose[1] hat vorgeschlagen, die zu analysierende, borsäurehaltige Substanz mit gewogenem überschüssigen Natriumkarbonat zu glühen, die hierbei ausgetriebene Kohlensäure durch Differenzwägung zu bestimmen und die der gefundenen Kohlensäuremenge äquivalente Borsäure zu berechnen. Es ist dies ein ziemlich umständlich durchführbares Verfahren, kann jedoch durch Einhalten bestimmter Vorsichtsmafsregeln annähernd stimmende Resultate ergeben. Da in besonderem diese Methode auf ihren Wert ebenfalls von Krüss und Moraht untersucht wurde, so sei auch hier auf die betreffenden Kontrollanalysen in *Lieb. Ann.* **260**, 184, Anmerkung, hingewiesen.

3. Destillation der Borsäure als Methyl-Ester und Wägung derselben als basisches Calciumkarbonat.

Gooch[2] zersetzt in einem selbst konstruierten Apparate das Borat mit Salpetersäure oder mit Essigsäure, destilliert die Flüssigkeit ab und fügt zum Rückstande Methylalkohol, um die Borsäure als Borsäure-Methylester in eine gut verschlossene Vorlage überzudestillieren; diese Operation wird einige Male wiederholt. Das Destillat wird dann mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Calciumoxyds zur Trockene verdampft und der Rückstand verglüht; die Gewichtszunahme des Kalkes ergiebt die gesuchte Borsäure-Menge. Gooch selbst hat ursprünglich zur Bindung der Borsäure geglühte Magnesia verwendet, und nach Mitteilung von Th. Rosenbladt[3] ist die Magnesia zur Zersetzung des Borsäure-Methylesters thatsächlich zu empfehlen.

Da die Goochsche Methode in letzter Zeit wiederholt erwähnt worden ist, so unterzog Herr Reischle dieselbe einer eingehenderen Untersuchung.

---

[1] Fresenius, *Quantitative Analyse*, I. 482. a. — [2] *Chem. News.* **55**, 8.
[3] *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 18—23.

Der hierzu nötige Apparat wurde genau nach der in *Chem.* *ws.* **55**, 12 vorhandenen Zeichnung hergestellt und zu den folgenden stimmungen selbst umkrystallisierte Borsäure verwendet.

Analysen.

gewandte g $B(OH)_3$	Gewogene g CaO	Gefundene g $CaO + B_2O_3$	Gefundene g B_2O_3	Hieraus berechnete g $B(OH)_3$	Von der angewandten Borsäure gefund. Prozente
0.2436	1.2612	1.3860	0.1248	0.2211	90.8
0.3781	1.4106	1.6174	0.2068	0.3664	96.9
0.4016	1.3904	1.6194	0.2290	0.4057	101.0
0.2184	0.9818	1.1005	0.1187	0.2103	96.3

Wenn auch GOOCH nach den von ihm mitgeteilten Analysen sultate von 100.16 bis 101.37% der angewandten Borsäure erhielt, gelang es bei den obigen Versuchen Herrn REISCHLE doch nicht, unter angeführten Bedingungen bessere Resultate als solche zu erhalten, zwischen 90.8 bis 101% schwanken. Es deckt sich dieser echte Ausfall der quantitativen Bestimmungen mit qualitativen bachtungen, welche ergaben, dafs in der Retorte, aus welcher die säure mit dem Methylalkohol abdestilliert wurde, selbst nach lfmaliger Destillation noch nachweisbare Spuren von Borsäure anden waren. Trotzdem erhielt GOOCH, und so auch Herr SCHLE, in einem Falle bei der Bestimmung mehr Borsäure, als wendet worden war. Es kann dies davon herrühren, dafs überssiges Calciumoxyd bei der gemeinschaftlichen Wägung mit ure, beziehungsweise Borat, Kohlensäure und Feuchtigkeit ht, und in der That ist ein derartiges Gemenge höchst schlecht igen. — Nimmt man die Wägung des angewandten Kalkes gleichen Versuchsbedingungen vor, wie die Wägung des + Borsäure, so wird dieser Versuchsfehler möglichst auf ein m beschränkt.

i obigen Analysen wurden alle Wägungen auf einer schnell enden Wage von H. Beckel-Hamburg, welche mit einer chen Beschleunigungsvorrichtung versehen ist, vorgenommen. Endresultaten kam also fast nur der Verlust an Borr Geltung, und es wurde deshalb der Eindruck gewonnen, bei möglichst exaktem und vorsichtigem Arbeiten nach HSCHEN Methode stets in wechselnder Menge beträchtlich Borsäure findet. Sicherlich kann man vielleicht auch

bessere Resultate erhalten, wenn man auf die zweite Fehlerquelle, welche in der Absorptionsfähigkeit des Kalkes für Wasser und Kohlensäure liegt, in besonderem bei den Wägungen von $CaO + B_2O_3$ nicht sorgfältig Rücksicht nimmt.

4. Mafsanalytische Bestimmung der Borsäure.

Zurückgreifend auf einen Vorschlag von Jolly[1] löst Parmentier[2] das zu untersuchende Borat in etwas überschüssiger Schwefelsäure auf, teilt die Lösung in zwei Teile und titriert beide Hälften acidimetrisch mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge, indem die eine Hälfte mit Orcein, die andere mit Helianthin als Indikator versetzt wird. In ersterem Falle erhält man die Gesamtmenge der vorhandenen Schwefel- + Borsäure, mit Helianthin wird jedoch nur die Schwefelsäure angezeigt. — Die Differenz beider Titrationen ergiebt die Menge Kalilauge, welche der vorhandenen Borsäure entspricht.

Man ist bei Ausführung dieser Methode auf den nicht sehr exakten Farbenumschlag des Helianthins angewiesen. Ferner kam zur Geltung, dafs bei dem geringen Atomgewichte des Bors und dem grofsen Krystallwassergehalt der meisten Borate diese Verbindungen fast stets einen sehr geringen Borsäuregehalt besitzen. Stehen nicht gröfsere Mengen von Borat zur Verfügung, so mufs man eventuell $^1/_{100}$ Normal-Alkalilösung verwenden, in sehr vielen Fällen jedoch sicher zu $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge greifen. Auch bei letzterer Konzentration der Titerlösung war der Farbenumschlag bei der Titration von Schwefelsäure und Gegenwart von Borsäure so undeutlich, dafs darauf verzichtet sei, die ausgeführten Analysen mitzuteilen. Das Gleiche gilt von der

5. Wägung der Borsäure als Borfluorkalium.

Es wurde nach Stolba[3] eine gewogene Boratmenge mit Flufssäure und kohlensaurem Kali in einer Platinretorte am Platinrückflufskühler erhitzt, um Borfluorkalium zu bilden. Der erhaltene Niederschlag wurde nach Stolba mit weinsaurem Kali, bei einer anderen Analyse nach Roses[4] Vorschlag mit kaltem Alkohol gewaschen, jedoch in beiden Fällen mit sehr ungünstigem Erfolge.

---

[1] *Compt. rend.* **100**, 103—105. — [2] *Compt. rend.* **118**, 41—43.
[3] *Chem. Centralbl.* (1872) 365. — [4] Rose, *Lehrbuch der anal. Chemie*, **I**, 264

Bestimmung der Borsäure aus der Gewichtsdifferenz ch Verflüchtigung des Bors als Ammoniumborfluorid.

Schon im ROSEschen *Lehrbuch der analytischen Chemie* ist vorschlagen, die Flüchtigkeit des BFl_3 zu benützen, um aus gewogenen rsäure-Salzen das Bor zu entfernen und die Base als Sulfat zur Wägung bringen; die Differenz der gewogenen Base und des gewogenen rates ergiebt die Menge der vorhandenen Borsäure. Es scheint, fs diese Methode in der letzten Zeit weniger Beachtung gefunden hat, s sie verdient. Man kann in der That auf dieser Grundlage zu einer ehr exakten und bequemen Borsäure-Bestimmungs-Methode gelangen.

Anstatt das Borat mit Flufssäure und Schwefelsäure wiederholt zu behandeln, bediente man sich im folgenden der verhältnismäfsig grofsen Beständigkeit des Ammoniumborfluorids BFl_4NH_4. Es ist ja bekannt, wie sogar das beständige Kaliumborfluorid mit dem leicht flüchtigen Salmiak nicht letzteren, sondern das Ammoniumborfluorid sublimieren läfst; dieses ist ein Körper, der durch Sublimation zu reinigen und verhältnismäfsig leicht flüchtig ist.

Zur Prüfung der analytischen Verwendbarkeit eines solchen Verfahrens wurden abgewogene Mengen von reinem umkrystallisierten Borax mit der sechsfachen Menge von umsublimiertem Fluorammonium[1] im Platintiegel gemischt, langsam erwärmt, so dafs die Hauptmenge des Borfluorammoniums verflüchtigt wurde, nach dem Erkalten Schwefelsäure hinzugefügt und zugleich mit dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure die letzten Spuren von Fluorbor, bezw. Ammoniumborfluorid entfernt. Das zurückgebliebene schwefelsaure Natrium erwies sich nach dem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz bei spektralanalytischer Untersuchung als vollständig frei von Borsäure, und zwar schon nach einmaliger Durchführung obiger Operation.

Eine Anzahl von Versuchen ergab folgende Resultate:

Angewandte g $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$	Gefundene g Na_2SO_4	Hiernach berechnete g $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$	Vom angewandten Borax gefundene Prozente
1.0876	0.4039	1.0865	99.9
1.0187	0.3779	1.0166	99.8
1.8772	0.6972	1.8756	99.9
1.6375	0.6060	1.6302	99.6
1.3676	0.5049	1.3583	99.3
0.6550	0.2424	0.6521	99.6

[1] Da das Fluorammonium des Handels häufig wegen Unreinheit nicht ohne Rückstand zu verflüchtigen ist, so empfiehlt es sich, das käufliche Salz durch

Es wurden fernerhin Versuche mit einer Mischung von gewogenem, frisch geglühtem Kalk und gewogener Borsäure angestellt; die Wägung des Calciumoxyds führte man, wie oben erwähnt, bei möglichster Vorsicht und Schnelligkeit mittelst beschleunigter Wage aus.

Es wurden gefunden:

Gewogene g CaO	Gewogene g $B(OH)_3$	Gefundene g $CaSO_4$	Berechnete g CaO	Aus der Differenz gefundene g $B(OH)_3$	In Procenten gefundene g $B(OH)_3$
0.7341	0.1876	1.7823	0.7331	0.1886	100.5
0.4987	0 2710	1.2094	0.4975	0.2722	100.4
0.7206	0.1042	1.7512	0.7203	0.1045	100.3
0.6169	0.1978	1.4974	0.6159	0.1988	100.5
0.4926	0.2527	1.2065	0.4963	0.2490	98.5

Nach den oben gesammelten Erfahrungen erscheint es in allen denjenigen Fällen, in welchen bei der Analyse eines Borates die Base als Sulfat wägbar ist, immer noch am empfehlenswertesten, das Bor als Fluorborammonium zu verflüchtigen und hieraus den Borsäuregehalt zu ermitteln. Auch wird sich dieses Verfahren in manchen Fällen zur Bestimmung freier Borsäure anwenden lassen.

In Fällen, in welchen dieses Verfahren nicht durchführbar ist, ist es gut, sich nicht sicher auf die Resultate der anderen Methoden zu verlassen; es ist vorzuziehen, beispielsweise bei der Analyse eines Borates, dessen Base nicht als Sulfat wägbar ist, den Gehalt an Base auf anderem Wege, ebenso wie denjenigen an Krystallwasser durch eine gröſsere Anzahl von Bestimmungen möglichst genau zu ermitteln. Hiedurch erhält man zugleich sichere Gewähr, daſs die hierauf aus der Differenz sich ergebende Borsäuremenge ebenfalls genau bestimmt ist.

Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1893.

Sublimation in einer Platinretorte zu reinigen, oder eventuell in gewogenen Mengen den Rückstand zu bestimmen.

Über die Ammoniumbleihalogenide.

Von

H. L. Wells und W. R. Johnston.[1]

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die Ammoniumdoppelhalogenide gleich anderen Ammonsalzen, gewöhnlich denen der Alkalimetalle, insbesondere denen des Kaliums analog sind. Zum Beispiel war es im Zusammenhange mit einer Untersuchung über die Cäsiummerkurihalogenide, die der eine von uns ausführte,[2] bemerkenswert, dafs Cäsiumverbindungen dargestellt wurden, die allen vier vorher beschriebenen Typen von Ammoniummerkurihalogeniden entsprachen.

Neuerdings ist eine Untersuchung über die Cäsiumblei- und Kaliumbleihalogenide[3] in diesem Laboratorium ausgeführt worden, und in Anbetracht der Thatsache, dafs die Existenz von vier sehr einfachen Typen von Doppelsalzen durch diese Untersuchung festgestellt ward, erschien es wünschenswert, die Ammoniumbleihalogenide von neuem zu untersuchen, da eine beträchtliche Anzahl derselben mit sehr komplizierten Formeln beschrieben worden sind. Gerade diese Ammoniumbleihalogenide haben die merklichste Ausnahme für die Ähnlichkeit der Alkali- und Ammoniumsalze gebildet, und es erscheint wahrscheinlich, dafs hauptsächlich in Rücksicht darauf Remsen bemerkt hat:[4] „Die Stellung der Doppelhalogenide, welche Ammonium enthalten, ist sicherlich exceptionell; sie scheinen nach einem ihnen eigenen Gesetze geregelt zu werden.“ Alle die aufserordentlich komplizierten Ammoniumbleisalze sind von André[5] beschrieben worden.

---

[1] Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von Hermann Moraht.

[2] *Diese Zeitschr.* **2**, 402.

[3] *Diese Zeitschr.* **3**, 195.

[4] *Amer. Chem. Journ.* **11**, 296.

[5] *Compt. rend.* **96**, 435 und 1502; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 14.

Die Liste der von ihm angeführten Verbindungen ist folg

$PbCl_2.18NH_4Cl.4H_2O$	$2PbBr_2.14NH_4Br.3H_2O$
$PbCl_2.10NH_4Cl.H_2O$	$PbBr_2.6NH_4Br.H_2O$
$2PbCl_2.18NH_4Cl.3H_2O$	$7PbBr_2.12NH_4Br.7H_2O$
$PbCl_2.6NH_4Cl.H_2O$	$3PbBr_2.2NH_4Br.H_2O$
$4PbCl_2.22NH_4Cl.7H_2O$	
$4PbCl_2.18NH_4Cl.5H_2O$	
$4PbCl_2.2NH_4Cl.6H_2O$	

In ANDRÉS Originalartikeln ist, wie es scheint, nie mitg dafs jemals irgend eines seiner bemerkenswerten Produkte mel einmal dargestellt wurde, und es ist wahrscheinlich, dafs er j mal, wenn er eine Krystallausbeute oder einen Niederschlag er diesen als neue Verbindung beschrieb, ohne auf die Zahl schiedener Körper, die er enthalten konnte, Rücksicht zu nel ANDRÉ operierte auf zweierlei Weise. Ein Teil seiner Salze durch Auflösen eines Bleihalogenids in einer heifsen Lösung entsprechenden Ammoniumhalogenids und Erkaltenlassen darge während die übrigen durch Auflösen von Bleimonoxyd in koch Lösungen von Chlor- oder Bromammonium gewonnen wurden. den auf die letztere Weise dargestellten Produkten erhielt er Erhitzen derselben mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren oxychloride oder -oxybromide. Diese Eigentümlichkeit jener Pro veranlafste ihn, zu bemerken, dafs alle auf diese Weise dargest Chloride etwas Oxychlorid zu enthalten schienen. Es ist die einzige Hinweis darauf, dafs er seinerseits argwöhnte, Gen erhalten zu haben. In einer Reihe von Beispielen beschreibt A seine Produkte als „krystallinische Niederschläge", „glän Platten mit perlartigem Schimmer", „krystallisierte Körper" u. so dafs es den Anschein hat, sie seien rein gewesen; jedoch, na wir seine Versuche wiederholt hatten, wobei wir seine Met möglichst verfolgten, soweit seine Beschreibungen es gesta sowie mit manchen Abweichungen und Wiederholungen, sin überzeugt, dafs kein einziges der von ANDRÉ beschriel Salze existiert.

Unsere Arbeit gelangte zur Darstellung der folgenden reihe:

Typus 2 : 1	Typus 1 : 1	Typus 1 : 2
—	$3NH_4PbCl_3.H_2O$	$NH_4Pb_2Cl_5$
$(NH_4)_2PbBr_4.H_2O$	—	$NH_4Pb_2Br_5$
—	$NH_4PbJ_3.2H_2O$	—

Zur Vergleichung sei die Kaliumsalzreihe, auf die wir uns schon zogen haben, angegeben:

Typus 2 : 1	Typus 1 : 1	Typus 1 : 2.
—	$3KPbCl_3.H_2O$	KPb_2Cl_5
$K_2PbBr_4.H_2O$	$3KPbBr_3.H_2O$ $KPbBr_3.H_2O$	KPb_2Br_5
—	$KPbJ_3.2H_2O$	—

Es ist hervorzuheben, dafs die zwei Reihen sich genau entrechen, aufser dafs kein Ammoniumbleibromid vom Typus 1 : 1 rhalten wurde. Diese Resultate zeigen, dafs die Ammoniumleihalogenide vollkommen analog den Kaliumsalzen sind, und dafs kein Anhaltspunkt vorliegt, sie würden durch ein ihnen eigenes Gesetz geregelt.

Um auf die von André als Verbindungen beschriebenen Gemenge zurückzukommen, so mag bemerkt werden, dafs er für drei Salze nahezu zu der richtigen Formel kam. Seine Formel $4\,PbCl_2.2\,NH_4Cl.6\,H_2O$ würde richtig sein, wenn das Wasser ausgelassen wäre. Bei der Formel $7\,PbBr_2.12\,NH_4Br.7\,H_2O$ hätte er zwei Moleküle NH_4Br mehr finden müssen, um zu dem Salze $(NH_4)_2PbBr_4.H_2O$ zu gelangen, und seine Formel $3\,PbBr_2.2\,NH_4Br.H_2O$ ist im Vergleich mit den Fehlern, welche bei seinen komplizierteren Gemengen vorkommen, ziemlich nahe an $NH_4Pb_2Br_5$.

Eine solche Arbeit, wie die von André, ist im stande, die Entwickelung richtiger chemischer Theorien zu hemmen. Ein Fall ist schon oben erwähnt, in dem es wahrscheinlich ist, dafs seine Resultate einen wichtigen Faktor dafür gebildet haben, dafs die Ammoniumdoppelhalogenide als eine von den Alkalimetallverbindungen verschiedene Körperklasse angesehen wurden, und es soll erwähnt werden, dafs Carnegie[1] Andrés Formel $PbBr_2.6\,NH_4Br$ als Stütze für eine Theorie über Doppelhalogenide benutzt hat, obwohl er, wie man hinzufügen mufs, Andrés kompliziertere Formeln als unvereinbar mit seinen Ansichten betrachtet.

Wir haben die Ammoniumbleihalogenide nach Methoden untersucht, die den bei den Kaliumsalzen benutzten vollkommen glichen, und aufserdem wurden zahlreiche Versuche angestellt, um Andrés Darstellungsmethoden zu prüfen. Die analytischen Methoden, die man anwandte, waren einfach. Ammoniak bestimmte man durch Destillation mit Kalilauge und Titration. Das Blei wurde durch

[1] *Amer. Chem. Journ.* **15**, 11.

Behandlung der Substanz mit Schwefelsäure im Platintiegel, Ei dampfen, Glühen und Wägen des Bleisulfats bestimmt. Um d Halogen zu bestimmen, wurde die Substanz mit heifsem Wass behandelt, dann fügte man einen Überschufs von Silbernitrat hinz nach hinreichender Digestion wurde Salpetersäure hinzugefügt, un wenn sich der Niederschlag gehörig abgesetzt hatte, sammelte un man ihn auf einem GOOCH-Filter. Das Wasser bestimmte man dur den Verlust bei 100°, oder bisweilen bei etwas höherer Temperatu

1 : 1 Ammoniumbleichlorid, $3NH_4PbCl_3.H_2O$: —

Dasselbe entsteht durch Auflösen von Bleichlorid in heifse konzentrierten Chlorammonlösungen und Erkaltenlassen. Probe wurde dargestellt durch Auflösen von 25 g $PbCl_2$ in 700 ccm eine Chlorammonlösung, die noch konzentrierter als kalt gesättigt wa Das Doppelsalz fiel in Form von farblosen, durchsichtigen prismatische Krystallen aus, während die Lösung noch etwas warm war. Einig Krystalle wurden aus der warmen Lösung entfernt, schnell zwische geglättetem Filtrierpapier geprefst und zur Analyse an der Lu getrocknet. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte Chlorammoniu auf dem Doppelsalze aus. Probe B wurde durch Auflösen von 5 PbO in 200 ccm einer kochenden Lösung von NH_4Cl gewonne welche nahezu kalt gesättigt war. Die letzte Methode war dur ANDRÉS Versuche veranlafst.

	A.	B.	Berechnet für $3NH_4PbCl_3.H_2O$
Ammon	5.22—5.45	—	5.33
Blei	61.12—60.60	61.84—61.88	61.33
Chlor	31.78—31.79	31.64	31.56
Wasser	1.78	—	1.78

Das Wasser in A bestimmte man durch einstündiges Erhitz auf etwa 120°. Die Versuchsgrenzen, unter denen dieses Sa entsteht, sind eng, denn bei geringer Verdünnung der Lösung welche dieses Salz geliefert hatten, entsteht die folgende Verbindu

1 : 2 Ammoniumbleichlorid, $NH_4Pb_2Cl_5$: —

Dieses Salz entsteht unter weit auseinanderliegenden Versuchs bedingungen. Es bildet farblose, kurze durchsichtige Prismen, die gewöhnlich doppelt begrenzt und nach ihrer Form scheinbar ortho rhombisch sind. Beim Trocknen behalten die Krystalle ihren Glanz und sind wasserfrei.

Vier Ausbeuten wurden unter folgenden Bedingungen dargestellt:

	NH_4Cl	$PbCl_2$	Volum
A.	100 g	30 g	1000 ccm
B.	100 „	20 „	1000 „
C.	200 „	15 „	550 „
D.	200 „	60 „	700 „

Diese Präparate lieferten die folgenden Analysen:

	Ammon	Blei	Chlor
A.	2.36—2.67	67.38—67.36	29.08—29.14
B.	—	66.26—67.56	—
C.	—	66.94—66.76	29.16—29.24
D.	—	68.00—67.28	—
Berechnet für $NH_4Pb_2Cl_5$	2.95	67.93	29.12

Man beobachtete noch ein weiteres Doppelchlorid, dessen ...sammensetzung nicht bestimmt wurde. Es wird später darauf ... der Besprechung von ANDRÉS Produkten Bezug genommen werden.

2:1 Ammoniumbleibromid, $(NH_4)_2PbBr_4.H_2O$: —

Dieses Salz läfst sich leicht darstellen durch Auflösen von ...ibromid in konzentrierten Bromammonlösungen. Seine Bildung ...rde ferner beobachtet, wenn man Bleioxyd durch Kochen in ...mammonium löste. Es bildet prächtige strahlenförmige Gruppen ... stark lichtbrechenden dünnen Prismen. Diese Präparate wurden ...gendermafsen dargestellt:

	NH_4Br	$PbBr_2$	Volum
A.	200 g	50 g	380 ccm
B.	?	25 „	260 „
C.	200 „	50 „	380 „

Die Analysen waren folgende:

	Ammon	Blei	Brom	Wasser
A.	6.01—5.86	37.12—36.84	55.06—55.10	2.60
B.	—	37.06—36.94	54.94	—
C.	—	37.26	—	—
Berechnet für $(NH_4)_2PbBr_4.H_2O$	6.17	35.63	55.08	3.10

1:2 Ammoniumbleibromid, $NH_4Pb_2Br_5$: —

Beim geringen Verdünnen von Lösungen, aus denen das vor...gehende Salz sich absetzen würde, erhält man dieses Salz. Wieder...lte Versuche, ein zwischen beiden stehendes Salz vom Typus 1 : 1 ... erhalten, wurden angestellt, jedoch ohne Erfolg. Das Salz bildet ...adratische Plättchen von oft mehreren Millimetern Durchmesser.

Die Krystalle dunkeln unter dem Einflufs des Lichtes etwas ein, doch beim Trocknen verlieren sie ihren Glanz nicht und sind offenbar von vornherein wasserfrei. Die Verbindung entsteht unter ziemlich weit liegenden Versuchsbedingungen. Eine einzige Probe wurde analysiert.

	Gefunden	Berechnet für $NH_4Pb_2Br_5$.
Ammon	2.17—2.17	2.16
Blei	49.26—49.12	49.76
Brom	48.28—48.22	48.08

1 : 1 Ammoniumbleijodid, $NH_4PbJ_3.2H_2O$: —

Dies war das einzige Doppeljodid, das erhalten wurde, obwohl ein durchgreifendes Nachsuchen nach anderen Salzen angestellt ward. Es bildet haarähnliche Krystalle von blafsgelber Farbe. Probe A wurde dargestellt durch Auflösen von 100 g NH_4J und 10 g PbJ_2 in genügend heifsem Wasser, um ein Volum von 108 ccm zu bilden, und Erkaltenlassen. Probe B wurde durch schwaches Verdünnen der Lösung, welche A lieferte, gewonnen. Man bemerkte, dafs, wenn sich Bleijodid aus einer mäfsig konzentrierten, heifsen Lösung von Jodammon abschied, das Jodblei beim Erkalten verschwand und sich an seiner Stelle eine kompakte seidenartige Krystallmasse bildete. Probe C war eine solche eben beschriebene Ausbeute, die sorgfältig von der gewöhnlichen Form des Doppelsalzes, welche sich oben in der Lösung bildete, getrennt war.

	A.	B.	C.	Berechnet für $NH_4PbJ_3.2H_2O$.
Ammon	2.40—2.25	2.97—2.97	—	2.80
Blei	31.08—31.46	31.36—31.20	31.76	32.24
Jod	59.76—59.70	59.85—59.75	62 45	59.36
Wasser	5.60	5.65	—	5 60

Über Andrés Produkte.

André stellte einige seiner kompliziertesten Produkte, wie $2PbCl_2.18NH_4Cl.3H_2O$ und $4PbCl_2.22NH_4Cl.7H_2O$, durch Auflösen von Bleichlorid in Chlorammonlösungen dar, sowie durch Benutzung der entsprechenden Bromide. Bei Wiederholung seiner Versuche mit den Bromiden haben wir nichts beobachtet, das nicht den Salzen, die wir beschrieben haben, oder Mischungen derselben mit Bromammonium entsprach. Er beschreibt seinen Körper $4PbCl_2.22NH_4Cl.7H_2O$ als voluminösen Niederschlag sehr glänzender Plättchen mit perlähnlichem Schimmer. Wir haben diesen prächtigen Niederschlag häufig beobachtet, aber auch nach vielen Versuchen waren wir nicht im stande,

ne Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen. Er bildet sich scheinend nur in warmen Lösungen, die fast mit Chlorammonium sättigt sind. Das prismatische Salz $NH_4Pb_2Cl_5$ fällt gewöhnlich ade, bevor die Plättchen zu entstehen beginnen, aus und bildet n häufig mit ihnen zusammen. Oft krystallisierten grofse Mengen orammonium aus, wenn man versuchte, den Niederschlag von der tterlauge zu trennen. Dasselbe geschah häufig sogar, wenn man Lösung mit dem suspendierten Niederschlag auf grofse Mengen rierpapier gofs, so dafs die Flüssigkeit so schnell wie möglich aufogen wurde. Eine solche Ausbeute, die körnig war und wenig schein dafür bot, dafs sie aus Plättchen bestand, ergab 30.50% Blei. em wir in der eben beschriebenen Weise die Niederschläge in einer neren Periode ihres Bildungsprozesses sammelten, gelang es uns, sbeuten zu erhalten, die anscheinend rein waren, aber die Plättchen en so aufserordentlich dünn und klein, und die Mutterlauge war so zentriert, dafs wir wenig Zutrauen auf die Reinheit dieser Produkte zten. Zwei solche Ausbeuten ergaben 51.13 und 53.69% Blei. Die mel $(NH_4)_2PbCl_4$ erfordert 53.77, und es ist möglich, dafs dies wahre Formel für den Körper ist. Sicher ist, dafs die beiden dukte thatsächlich frei von dem prismatischen Salz $NH_4Pb_2Cl_5$ en, so dafs sich mit Sicherheit behaupten läfst, dafs das Vernis von Ammonium zu Blei in dieser Verbindung nicht gröfser 2 : 1 sein kann. Deshalb ist ANDRÉs Formel sehr weit von der itigen entfernt, und er mufs ein Gemenge der Plättchen mit orammonium analysiert haben. Nach unserem Befund waren alle se Gemenge wasserfrei, nachdem man sie kurze Zeit an der Luft te trocknen lassen, deshalb ist das Wasser in ANDRÉs Formeln fallend.

Eine Reihe von Versuchen, die Verbindung in reinerem Zustande erhalten, wurde ausgeführt, indem man die Lösungen erwärmte l sie schwach verdünnte, nachdem sich der Niederschlag gebildet te, doch dieses Verfahren konnte eine Beanstandung der Produkte ht ausschliefsen, da man fand, dafs weitere Verdünnung die Plättn vollständig zersetzte. Verschiedene in dieser Weise gewonnene parate ergaben 59.01, 57.64, 53.69 und 57.80% Blei, eine ht genügende Menge für das wasserfreie Salz vom Typus 1 : 1, 62.4 verlangt. Es mag dies ihre Zusammensetzung sein, doch es auch möglich, dafs es eine dimorphe Form von $NH_4Pb_2Cl_5$ ist, nn die Plättchen, die quadratisch mit diagonalen Strichen sind, eichen dem Salz KPb_2Br_5 und anderen Bromiden von diesem Typus.

Das nicht definierte Doppelchlorid kann leicht dargestellt werden durch Auflösen von 150 g Chlorammon und 25 g Bleichlorid in genügend kochendem Wasser, um ein Volum von 400 ccm zu bilden, und langsames Erkaltenlassen der Lösung. Die Verbindung entsteht oft in solcher Reichhaltigkeit, dafs sie die Lösung vollständig mit einer lockeren Masse der sehr dünnen Plättchen anfüllt.

André's andere Darstellungsmethode bestand im Auflösen von Bleimonoxyd in Lösungen von Chlor- und Bromammon. Er beschreibt nur ein auf diese Weise dargestelltes kompliziertes Bromid $PbBr_2 . 6NH_4Br . H_2O$. Wir haben zahlreiche Versuche mit Bromammon und Bleioxyd angestellt, ohne etwas anderes als unsere eigenen Salze und Gemenge zu erhalten. Da eine Anzahl seiner Chloride durch Auflösen von Bleioxyd in Chlorammonlösungen dargestellt waren, haben wir eine sehr sorgfältige Untersuchung der nach diesem Verfahren gewonnenen Produkte ausgeführt. Bisweilen giebt André die Zeitdauer des Kochens der Chlorammonlösung mit Bleioxyd an, doch ist es unsicher, wie stark er seine Lösungen kochte. Wir haben deshalb zahlreiche Versuche angestellt unter weit wechselnden Graden in der Menge des fortgekochten Ammoniaks. Unter den mannigfachen Produkten, die wir erhielten, einschliefslich der von uns beschriebenen Salze, bemerkten wir häufig einen Körper, der neu zu sein schien. Derselbe schied sich ab, nachdem die Lösungen ganz oder nahezu kalt geworden waren, und bildete glänzende Krystalle, der Form nach anscheinend beinahe würfelförmig, jedoch so abgerundet, dafs sie keine deutlichen Flächen besafsen. Diese Krystalle besafsen oft einen Durchmesser von 1 oder 2 mm. Sie bildeten sich am Boden und an den Seiten des Becherglases und hafteten fest am Glase, und ihre Menge war bisweilen so grofs, dafs die Wände des Gefäfses dick mit ihnen beschlagen waren. Dieses Produkt stimmt augenscheinlich mit dem einen von André überein, denn er sagt von „$PbCl_2 . 18NH_4Cl . 4H_2O$“, dafs es ein sehr harter krystallinischer, am Glas haftender Bodensatz sei. Wir hatten beträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden, den Körper in reinem Zustand zu erhalten, denn er war bestrebt, sich auf anderen Körpern, die sich vorher gebildet hatten, festzusetzen, und haftete an diesen so gut wie am Glas. Die erste analysierte Ausbeute (No. 1) war ersichtlich nicht rein. Zwei andere Präparate (No. 2 und 3) schienen besser, aber noch nicht ganz rein zu sein. Zuletzt erhielten wir durch Dekantieren einer Lösung, eben bevor diese Krystalle sich zu bilden begannen, eine Ausbeute (No. 4), die völlig

friedigend erschien. Die folgenden Analysen der vier Salze rden ausgeführt:

	Ammon	Blei	Chlor	
No. 1	28.28	13.44	58.05	= 99.77
No. 2	—	6.51	—	
No. 3	—	6.74	—	
No. 4	—	1.08	—	

Die Krystalle des letzten Produktes besafsen genau dasselbe ssehen, wie die anderen. Es ist ersichtlich, dafs Blei kein wesentner Bestandteil des Körpers ist, und dafs die Substanz in unwöhnlicher Form krystallisiertes Chlorammon ist. Analyse No. 1 spricht $PbCl_2.24NH_4Cl$; es weicht dies nicht weit von ANDRÉS rmel ab und zeigt, was er wahrscheinlich analysierte. Es mufs vorgehoben werden, dafs, während unser unreines Chlorammon Wirklichkeit wasserfrei war, ANDRÉ in seiner Formel eine bechtliche Wassermenge angiebt. Es ist wahrscheinlich, dafs er ne Produkte, bevor er sie analysierte, nicht in geeigneter Weise cknete, und aufserdem bestimmte er offenbar das Wasser in seinen alysen aus der Differenz. In jeder seiner Formeln findet sich hr oder weniger Wasser.

Da es ersichtlich war, dafs ANDRÉS Verfahren, Chlorammonangen mit Bleioxyd zu kochen, sich unter Möglichkeiten gröfserer wechslung nachahmen liefs, indem man Ammoniak zu Lösungen Bleichlorid in Chlorammon hinzufügte, haben wir eine Reihe Versuchen nach dieser Richtung durchgeführt. Auf diese Weise ielt man keinen Anhaltspunkt für die Existenz irgend einer der DRÉschen komplizierten Verbindungen, jedoch beobachtete man ser der Form von Chlorammon, die am Glas anhaftet, eine bedere Modifikation desselben in Gestalt langer, durchsichtiger espitzter Krystalle ohne deutliche Flächen. Eine Probe derselben hielt 3.23 % Blei. Wenn man bei diesen Versuchen viel moniak anwandte, erhielt man ein Bleioxychlorid. Eine reine be davon wurde dargestellt durch Sättigen einer kalt gesättigten orammonlösung mit Bleichlorid in der Siedehitze, darauf Zusatz es gleichen Volums der kalt gesättigten Chlorammonlösung und llich Hinzufügen eines grofsen Überschusses von Ammoniak. Es dete sich ein Niederschlag, der sich im Ammoniak wieder aufste. Beim Erkalten schied sich das Oxychlorid in Gestalt kleiner ätteriger, durchsichtiger Krystalle aus. Die Analyse zeigte, dafs s die Verbindung PbClOH war.

	Gefunden	Berechnet für PbClOH.
Blei	79.17	79.77
Chlor	14.06	13.68
Sauerstoff	(2.72)	3.08
Wasser	4.05	3.47

Diese Vèrbindung ist längst gut bekannt gewesen und ist als weifse Farbe benutzt worden. Es verdient bemerkt zu werden, dafs ANDRÉ diesen Körper in einer seiner Abhandlungen, auf die schon Bezug genommen ist,[1] richtig beschreibt. Er stellte ihn dar durch Erhitzen einer geringen Menge „$PbCl_2 . 6NH_4Cl . H_2O$“ mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Es ist ersichtlich, dafs sich ein solches Produkt nicht hätte bilden können, wenn die Chloride nicht basische Substanz enthalten hätten.

Versuche mit Chlorammonium und Bleijodid.

POGGIALE[2] und VÖLKEL[3] haben beide ein gemischtes Doppel-halogenid von Ammonium und Blei beschrieben, von denen keines mit den Typen ungemischter Halogenide, die wir in diesem Artikel beschrieben haben, übereinstimmt. POGGIALES Formel ist $PbJ_2 . 4NH_4Cl . 2H_2O$ und die von VÖLKEL $PbJ_2 . 3NH_4Cl$. Es ist ersichtlich, dafs die beiden Forscher dieselbe Verbindung erhielten, denn beide stellten ihre Produkte im wesentlichen in der gleichen Weise dar, und beide beschreiben sie als seidenartige Nadeln. Wir haben den Versuch, Bleijodid in Chlorammonlösungen aufzulösen, wiederholt und die seidenartigen Krystalle leicht erhalten. Der Körper gleicht genau dem Salz $NH_4PbJ_3 . 2H_2O$, aufser dafs er beträchtlich blasser in der Farbe als der letztere ist. Eine Analyse des reinen Produktes, das sorgfältig durch Pressen zwischen Papier getrocknet war, zeigte, dafs sowohl POGGIALES wie VÖLKELS Formel unrichtig ist, und dafs ihre Produkte mit Chlorammonium verunreinigt gewesen sein mufsten. Im Typus entspricht das Salz unserem Doppeljodid. Zwei oder drei Tage lang der Luft ausgesetzt, verliert es ein Molekül Wasser und nimmt dabei eine w dunklere Farbe an; das zweite Wassermolekül geht bei 100° fo

	Gefunden	Berechnet für $NH_4Cl . PbJ_2 . 2H_2O$
Ammon	3.33	3.27
Blei	34.83 — 34.68	37.60
Chlor	5.11 — 5.10	6.45
Jod	51.08 — 50.94	46.14
Wasser	5.35	6.54

[1] *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 15 (1883). — [2] *Compt. rend.* **20**, 1180.
[3] *Pogg. Ann.* **62**, 252.

Die Analyse beweist, dafs sich Bleijodid und Chlorammonium ht ganz unverändert verbinden, und dafs möglicherweise die Formel $I_4Pb(Cl,J)_3 . 2H_2O$ die Zusammensetzung des Körpers besser ausickt, als die oben angegebene. Im Verlauf unserer Versuche mit lorammonium und Jodblei erhielten wir eine Krystallausbeute, lche einen fast vollständigen Ersatz des Jods durch Chlor ergab. s Salz war eine Verbindung vom Typus 1:2, der scheinbar bei ı Doppeljodiden des Bleis nicht existiert. Es lieferte folgende alyse:

	Gefunden	Berechnet für $NH_4Pb_2Cl_5$
Ammon	—	2.95
Blei	66.82	67.93
Chlor	28.76	29.12
Jod	1.44	

Zu der Ansicht, dafs gewisse gemischte Bleidoppelhalogenide wechselnde Gemenge zweier isomorpher ungemischter Doppelogenide zu betrachten seien, gelangten WELLS und WHEELER[1] s Versuchen mit Chlorcäsium und Bleibromid. Neuerdings gegte HERTY[2] zu der gleichen Schlufsfolgerung aus seiner Unterhung über das gemischte Doppelbromid und -jodid von Kalium l Blei. Indes ist der Schlufs nicht sicher, dafs — da in einzelnen llen bestimmte gemischte Doppelhalogenide nicht entstehen — überhaupt nicht bildungsfähig sind. Es ist sicher, dafs in nchen Fällen ein Bestreben zur Bildung solcher definierter Verdungen vorliegt. Zum Beispiel ist es bemerkenswert, dafs in der gen Analyse von $NH_4Cl . PbJ_2 . 2H_2O$ nur eine geringe Abweichung ı der Zusammensetzung, die die Formel verlangt, auftritt, während h aus einer Lösung der gleichen Reagentien ein Salz von einem ideren Typus abschied, welcher fast frei von Jod war. Die Verindung $Cs_2HgCl_2J_2$,[3] die der eine von uns beschrieben hat, ist ffenbar ein bestimmtes Doppelhalogenid, welches in seinen Eigenchaften nicht zwischen dem entsprechenden Chlorid und Jodid in er Mitte steht, und welches eine konstante Zusammensetzung esitzt. Eine Reihe anderer Cäsiummerkurihalogenide wurde behrieben, die sich einer konstanten Zusammensetzung näherten, enn sie unter wechselnden Bedingungen dargestellt wurden.

Sheffield Scientific School. *März 1893.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1893.

[1] *Diese Zeitschr.* **2**, 204. [2] *Amer. Chem. Journ.* **15**, 81.
[3] *Diese Zeitschr.* **2**, 418.

Über die Rubidium-Blei-Halogenide, sowie Übersicht über die Doppelhalogenverbindungen des Bleis.

Von

H. L. Wells.[1]

Die Cäsium- und Kalium-Blei-Halogenide sind in diesem Laboratorium schon untersucht worden, und im vorhergehenden Artikel ist ein Bericht über die Ammoniumverbindungen gegeben. Es erschien deshalb wünschenswert, um die Arbeit noch zu vervollständigen, eine Untersuchung über die Rubidiumsalze auszuführen.

2:1 Rubidium-Blei-Chlorid, $2Rb_2PbCl_4.H_2O$: —

Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen von Bleichlorid in einer so konzentrierten Chlorrubidium-Lösung, dafs diese in der Kälte fast gesättigt war. Es bildet farblose, durchsichtige, dünne, flache Prismen, welche ihren Glanz, der Luft ausgesetzt, behalten. Zwei verschiedene Ausbeuten wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für $2Rb_2PbCl_4.H_2O$.
Rubidium	29.63	29.85	32.39
Blei	41.41	41.75	39.20
Chlor	26.73	26.84	26.90
Wasser	2.29	2.01	1.51
	100.06	100.45	100.00

Die Wassermenge in dem Salz erscheint einigermafsen unbestimmt, aber da man keinen Beweis für einen Wasserverlust durch Verwittern besafs, und da das Salz einfach an der Luft getrocknet war, ohne dafs es pulverisiert wurde, so zog man obige Formel der Formel $Rb_2PbCl_4.H_2O$ vor, welche 2,99% Wasser erfordert. Man bestimmte das Wasser durch Erhitzen auf etwa 200°; bei 100° verlor das Salz während 12 Stunden nur etwa 1/4 seines Wassers.

1:2 Rubidium-Blei-Chlorid, $RbPb_2Cl_5$: —

Diese Verbindung bildet kleine prismatische Krystalle, welche gewöhnlich Seite an Seite in nahezu paralleler Stellung gruppiert

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von Hermann Moraht.

sind. Sie wird gewonnen aus Lösungen, die verdünnter sind als jene, aus denen das vorhergehende Salz entsteht, und bildet sich unter ziemlich weiten Versuchsgrenzen. Zwei verschiedene Ausbeuten lieferten die folgenden Analysen:

	Gefunden		Berechnet für $RbPb_2Cl_5$.
Rubidium	13.09	12.68	12.63
Blei	60.57	61.05	61.15
Chlor	26.19	26.29	26.22
	99.85	100.02	100.00

2:1 Rubidium-Blei-Bromid, $2Rb_2PbBr_4 . H_2O$: —

Dieses Salz gleicht dem entsprechenden Chlorid sowohl in seiner Bildungsweise, wie in seinem Aussehen. Zwei Präparate ergaben die folgenden Analysen:

	Gefunden		Berechnet für $2Rb_2PbBr_4 . H_2O$.
Rubidium	23.17	22.73	24.19
Blei	30.29	30.81	29.28
Brom	—	45.04	45.26
Wasser	1.55	1.51	1.27
		100.09	100.00

1:2 Rubidium-Blei-Bromid, $RbPb_2Br_5$.

Dasselbe bildet quadratische Platten. Es läfst sich leicht darstellen, da es unter beträchtlich wechselnden Versuchsbedingungen entsteht.

	Gefunden	Berechnet für $RbPb_2Br_5$.
Rubidium	9.81	9.50
Blei	45.74	46.03
Brom	44.62	44.47
	100.17	100.00

1:1 Rubidium-Blei-Jodid, $RbPbJ_3 . 2H_2O$: —

Es ist dies das einzige Doppeljodid, das sich unter weit wechselnden Bedingungen darstellen liefs. Dasselbe bildet sehr dünne, haarähnliche Prismen von blafsgelber Farbe. Der Luft ausgesetzt, verliert es sein Wasser äufserst schnell, wobei es einen bemerkenswerten Farbenwechsel erleidet. Die blafsgelbe Verbindung nimmt schnell eine orange Farbe an, danach geht die Farbe fast wieder in die des ursprünglichen Salzes über. Augenscheinlich verliert das Salz mit zwei Molekülen Wasser einen Teil desselben, wahrscheinlich 1 Molekül, unter Farbenwechsel zu Orange; danach geht der Rest des Wassers unter abermaligem Farbenwechsel fort. In

diesem Zusammenhang ist es interessant, **hervorzuheben, dafs das** Salz $NH_4PbClJ_2.2H_2O$, soweit der erste Grad in **Betracht kommt**, einen ähnlichen Farbenwechsel erleidet, indem es, der Luft ausgesetzt, 1 Molekül Wasser verliert, jedoch verliert dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur nicht sein zweites Molekül. Eine Probe des Rubidium-Blei-Jodids wurde äufserst schnell zwischen Papier gepreſst, bis einige Partikeln eine Farbenänderung zum Orange zu zeigen anfingen; in dieser Probe bestimmte man das Wasser aus dem Verlust bei 100°.

	Gefunden	Berechnet für $RbPbJ_3.2H_2O$.
Wasser	6.09	5.07

Eine lufttrockene Probe lieferte folgende Analyse:

	Gefunden	Berechnet.
Rubidium	13.29	12.70
Blei	28.95	30.73
Jod	56.80	56.57
	99.04	100.00

Die folgende Tabelle giebt eine Aufzählung der Bleidoppelha[illegible]genide, welche in diesem Laboratorium dargestellt sind. Dieselb[illegible] waren alle neue Verbindungen aufser $KPbBr_3.H_2O$ und $KPbJ_3.2H$[illegible]$_2O$, welche vorher von REMSEN und HERTY beschrieben worden wa[illegible]en.

4 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2
Cs_4PbCl_6	—	$CsPbCl_3$	$CsPb_2Cl_5$
Cs_4PbBr_6	—	$CsPbBr_3$	$CsPb_2Br_5$
—	—	$CsPbJ_3$	—
—	$2Rb_2PbCl_4.H_2O$	—	$RbPb_2Cl_5$
—	$2Rb_2PbBr_4.H_2O$	—	$RbPb_2Br_5$
—	—	$RbPbJ_3.2H_2O$	—
—	—	$3KPbCl_3.H_2O$	KPb_2Cl_5
—	—	$3KPbBr_3.H_2O$	—
—	$K_2PbBr_4.H_2O$	$KPbBr_3.H_2O$	KPb_2Br_5
—	—	$KPbJ_3.2H_2O$	—
—	—	$3NH_4PbCl_3.H_2O$	$NH_4Pb_2Cl_5$
—	$(NH_4)_2PbBr_4.H_2O$	—	$NH_4Pb_2Br_5$
—	—	$NH_4PbJ_3.2H_2O$	—
—	·	$NH_4PbClJ_2.2H_2O$	—

[illegible]sicht der Tabelle zeigt, dafs die Cäsiumsalze sic[illegible]
[illegible]len indem sie den Typus 4 : 1 [illegible]

Kalium- und Ammonium-Salze vom Typus 4 : 1 sich wegen der verhältnismäfsigen Unlöslichkeit der einfachen Halogenide nicht darstellen lassen. Die Cäsiumsalze unterscheiden sich ferner von den übrigen dadurch, dafs sie alle wasserfrei sind. Die wasserhaltigen Rubidiumsalze enthalten weniger Wasser oder verlieren es leichter, als die Kaliumverbindungen. $KPbJ_3 . 2H_2O$ ist an der Luft beständig, aber $RbPbJ_3 . 2H_2O$ verliert sein Wasser leicht. Es liegt ersichtlich eine Abstufung in der Verwandtschaft zum Wasser von den Cäsium- bis zu den Kaliumverbindungen vor. Eine Abstufung für Wasser von Chlor zu Jod existiert offenbar bei den Kalium- und Ammoniumverbindungen vom Typus 1 : 1. Dafs solche Abstufungen in Bezug auf das Wasser bei den Doppelhalogeniden existieren, indem der Gehalt mit dem Atomgewicht des Halogens wächst und mit dem des Alkalimetalls sinkt, ist schon von Remsen[1] beobachtet werden.

Die Einfachheit der Verhältnisse in den vier Typen von Bleidoppelhalogeniden ist bemerkenswert. Der Typus 4 : 1 läfst sich nach Werners beachtenswerter Theorie[2] als der Idealtypus für ein Doppelhalogenid eines Alkalimetalls mit einem zweiwertigen Metall betrachten, sowie als die Grenze, über die das Verhältnis von Alkalimetall zu Blei nicht hinausgehen kann. Der Typus ist, wie Werner erwähnt, in zahlreichen Doppelcyaniden zweiwertiger Metalle, wie $K_4Fe(CN)_6$, sowie in anderen Salzen, wie K_4CdCl_6, vertreten.

Die Anzahl Bleisalze vom Typus 2 : 1, die wir dargestellt haben, ist ziemlich gering, doch ist dies ein sehr gewöhnlicher Typus bei den bekannten Doppelhalogeniden der anderen zweiwertigen Metalle.

Die Zahl der Bleisalze vom Typus 1 : 1 ist die gröfste von allen. Bemerkenswert ist, dafs alle Doppeljodide diesem Typus angehören. Es ist ebenfalls ein wohlbekannter Typus für Doppelhalogenide zweiwertiger Metalle. Es verdient Erwähnung, dafs das Salz $CsPbBr_3$ dimorph ist, während drei Merkurisalze des gleichen Typus[3], $CsHgCl_3$, $CsHgBr_3$ und $CsHgClBr_2$, ebenfalls dimorph sind.

Die Salze vom Typus 1 : 2 sind alle wasserfrei, und es liefs sich ein Chlorid und Bromid mit jedem Alkalimetall, sowie mit Ammonium darstellen. Sie entstehen unter weiten Versuchsgrenzen und lassen sich deshalb sehr leicht erhalten. Zu bemerken ist, dafs die Rubidium-, Kalium- und Ammoniumchloride dieses Typus

[1] *Amer. Chem. Journ.* **14**, 88. — [2] *Diese Zeitschr.* **3**, 281.
[3] *Diese Zeitschr.* **2**, 402.

alle in Prismen krystallisiren, während alle ...
welches Cäsium enthält, in Platten krystallisieren. ...
anderer Doppelhalogenide dieses Typus ist bekannt, insbesondere unter den Merkuriverbindungen. Augenscheinlich hat HERTY ein Kaliumbleidoppelhalogenid vom Typus 1 : 2 dargestellt, das Brom und Jod enthielt, obwohl er seine Resultate in vollständig verschiedener Weise auslegt. Er beschreibt in einem kürzlich erschienenen Artikel[1] einige tafelförmige Krystalle von olivgrüner Farbe, die er ausgesucht und mit offenbarer Sorgfalt und Geschicklichkeit analysiert hat. Er giebt für drei verschiedene Produkte die folgenden Analysen:

	Pb	J	Br	K
S. 95 D.	44.89	17.61	32.59	4.56 = 99.65
S. 95 E.	45.42	14.94	34.72	4.50 = 99.58
S. 104.	43.87	22.20	29.03	4.43 = 99.53

Aus den obigen Analysen lassen sich folgende Verhältnisse ... ableiten:

	Pb :	J + Br :	K.
S. 95 D.	2.	5.01	1.07
S. 95 E.	2.	5.15	1.08
S. 104.	2.	5.08	1.08

Das für die Formel $KPb_2(BrJ)_5$ erforderliche Verhältnis ... Pb : J + Br : K = 2 : 5 : 1, und die Übereinstimmung ist so nahe, dafs kein Zweifel daran herrschen kann, dafs dies die Formel ist. Obwohl kein reines Jodid dieses Typus dargestellt ist, so ist es doch interessant, hervorzuheben, dafs HERTYS Verbindung beweist, dafs das Kaliumsalz existenzfähig ist, wenn es mit einer verhältnismäfsig grofsen Menge des Bromides gemischt ist.

Sheffield Scientific School. März 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1893.

[1] *Amer. Chem. Journ.* 15, 94, 95, 97—99, 103, 104 (Febr. 1893).

Einige neue Doppel-Salze der Oxalsäure.

Von

F. Kehrmann und Nicolas Pickersgill.

Aus dem Anorg. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.

Gelegentlich analytischer Versuche bemerkte der eine von uns[1] an einer mit viel Kochsalz versetzten wässerigen Lösung des bekannten Kalium-Ferrid-Oxalates, welche beiseite gestellt worden war, grofse dunkelgrüne, sehr gut ausgebildete, anscheinend reguläre Krystalle, scheinbar Kombinationen des Oktaeders mit dem Rhombendodekaeder. Da derartige Formen des Kalium-Doppelsalzes nicht beobachtet worden sind, lag der Schlufs nahe, dafs man es mit einem Einwirkungsprodukt des Chlornatriums auf das Kochsalz zu thun habe.

Die darauf von uns angestellte Untersuchung bestätigte die Voraussetzung insofern, als die Analyse ergab, dafs die Krystalle ein die drei Basen Kali, Natron und Eisenoxyd enthaltendes Tripelsalz der Oxalsäure sind. Als wir nun darauf ausgingen, womöglich andere entsprechend zusammengesetzte Salze darzustellen, welche wegen ihrer bei künstlichen Krystallen selten auftretenden Form besonders krystallographisches Interesse zu bieten versprachen, gelangten wir zu einer zweiten Reihe unter sich, aber nicht mit dem Eisensalz isomorpher Tripelsalze, welche ebenfalls regulär, aber hemiedrisch krystallisieren. Dieselben weichen auch in der Zusammensetzung von dem Eisensalz ab.

Die bisher von uns dargestellten und analysierten Salze, deren krystallographische Untersuchung Herr Dr. J. Beckenkamp in Freiburg so liebenswürdig war, zu übernehmen, wollen wir hier kurz beschreiben. Die krystallographische Untersuchung derselben wird anderswo veröffentlicht werden.

Eisen-Tripel-Salz.

Versetzt man eine wässerige Lösung von 1 Gewichtsteil des bekannten grünen Kalium-Ferrid-Oxalates mit gesättigter Kochsalzlösung, 2—3 Gewichtsteile Chlornatrium enthaltend, und dampft

[1] F. Kehrmann.

auf dem Wasserbade ab, bis Krystalle auf der Flüssigkeitsoberfläche erscheinen, so scheiden sich während des Erkaltens die grünen Oktaeder in ziemlicher Menge aus. Dieselben müssen, um Zersetzung in die Komponenten zu vermeiden, zur Reinigung wiederholt in gleicher Weise aus heifser Lösung zur Ausscheidung gebracht werden. Die Analyse der gepulverten lufttrockenen Krystalle, welche über Schwefelsäure und bei 100° kaum an Gewicht verloren, gab folgende Resultate:

Für $Na_2K_4(C_2O_4)_3 + Fe_2(C_2O_4)_3$		Gefunden							
	Berechnet	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Fe	13.30	13.03	13.04	13.41	12.95	13.37	13.28	12.91	13.51
C_2O_4	62.71	62.43	62.08	61.97	61.77	—	—	—	—
K	18.52	18.45	18.59	—	—	—	—	—	—
Na	5.46	5.52	5.39	—	—	—	—	—	—

Das Salz ist also wasserfrei und entspricht der Formel

$$2K_2(C_2O_4) + Na_2C_2O_4 + Fe_2(C_2O_4)_3,$$

vereinfacht

$$K_2NaFe(C_2O_3)_3;$$

es bildet in kaltem Wasser etwas schwierig, in heifsem sehr leicht lösliche, in Alkohol unlösliche, lebhaft grün gefärbte, meist sehr scharf und rundum ausgebildete Oktaeder, deren Kanten durch das Rhombendodekaeder abgestumpft sind.

Dasselbe Salz kann auch durch Krystallisation einer im berechneten Verhältnis gemischten Lösung von Kalium-Ferrid-Oxalat und Natrium-Ferrid-Oxalat erhalten werden.

Ähnliche reguläre Salze erhält man, wenn Natrium durch Lithium und Kalium durch Ammonium ersetzt werden. Dieselben sind noch nicht analysiert worden.

Aluminium-Salze.

Man erhält das Salz $3K_2C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ leicht durch Mischen der Komponenten im berechneten Verhältnisse und Krystallisation. Dasselbe bildete grofse farblose monosymmetrische Säulen von im ganzen der gleichen Ausbildung wie das analoge isomorphe Chromoxyd-Salz.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet für $K_3Al(C_2O_4)_3 + 3H_2O$	Gefunden	
K	25.38	25.21	—
Al	5.86	5.87	—
C_2O_4	57.08	57.04	57.26
H_2O	11.67	11.86	11.83

Aluminium-Tripel-Salz.

Wenn man versucht, von dem KaAl-Doppelsalz ausgehend, durch Eindampfen mit Chlornatrium zu einer dem beschriebenen Eisen-Trippel-Salz entsprechenden Aluminium-Verbindung zu gelangen, so bekommt man statt dessen ein anderes Salz, welches reguläre hemiedrische Krystalle von der Formel

$$K_2C_2O_4 + 2Na_2C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 8H_2O$$

bildet. Man stellt das Salz aber besser durch Krystallisation gemischter Lösungen von $K_2C_2O_4$, $Na_2C_2O_4$ und $Al_2(C_2O_4)_3$ in dem passenden Verhältnis dar. Bei der Reinigung durch Umkrystallisieren mufs man behufs Vermeidung einer Zersetzung in die Komponenten Kalium-Aluminium-Oxalat und Natrium-Aluminium-Oxalat so verfahren, wie es beim Eisen-Salz angegeben wurde.

Die Analyse der gepulverten lufttrockenen Krystalle ergab folgende Zahlen:

Für $KNa_2Al(C_2O_4)_3 + 4H_2O$		Gefunden				
	Berechnet	I	II	III	IV	V
K	= 8.73	9.00	8.92	—	—	—
Na	„ 10.28	9.22	10.14	—	—	—
Al	„ 6.04	6.28	6.36	6.19	6.30	—
C_2O_4	„ 58.86	58.30	58.56	58.65	58.62	—
H_2O	„ 16.09	16.01	16.13	16.02	15.81	16.20

Chromoxyd-Tripel-Salz.

Wenn man die konzentrierte wässerige Lösung des bekannten Kalium-Chromoxyd-Oxalats unter Erwärmen mit gepulvertem Chlornatrium sättigt, so krystallisiert aus der erkalteten Flüssigkeit eine reichliche Menge hübsch ausgebildeter, fast schwarzer Pyramiden-Tetraeder, welche in der Zusammensetzung dem beschriebenen Aluminium-Salz entsprechen. Zur Reindarstellung krystallisiert man wiederholt aus heifs gesättigter wässeriger Lösung um.

Für $KNa_2Cr(C_2O_4)_3 = 4H_2O$		Gefunden					
	Berechnet	I	II	III	IV	V	VI
K	= 8.25	8.30	8.66	—	—	—	—
Na	„ 9.74	9.69	9.44	—	—	—	—
C_2O_4	„ 55.70	55.48	55.65	—	—	—	—
Cr	„ 11.08	10.92	10.85	11.13	10.71	11.39	11.43
H_2O	„ 15.23	15.15	15.36	15.38	15.18	—	—

Das Salz läfst sich nur aus heifs gesättigten Lösungen unzersetzt umkrystallisieren. Aus kalten Lösungen krystallisiert bei

freiwilligem Verdunsten Kalium-Salz aus, während Natrium-Salz in Lösung bleibt.

Kobaltoxyd-Salze.

Entsprechend, wie aus Kalium-Chrom-Oxalat und Kalium-Aluminium-Oxalat erhält man auch aus Kobaltoxyd-Kalium-Oxalat[1] mittelst Chlornatrium ein regulär hemiedrisches Tripel-Salz.

Zu dessen Darstellung versetzt man eine bei 30° gesättigte Lösung des Kalium-Doppelsalzes mit der gleichen Gewichtsmenge NaCl, dann unter Umrühren mit so viel Alkohol, dafs dadurch eine bleibende Trübung hervorgerufen wird. Man läfst in der Kälte und im Dunkeln 12 Stunden stehen, giefst die Lösung ab, löst die Krystalle in thunlichst wenig lauwarmem Wasser und versetzt wieder mit Alkohol bis zur Trübung. Von den nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystallen wurde nur eine Kobalt-Bestimmung gemacht, welche ein für die Formel

$$KNa_2Co(C_2O_4)_3 + 4H_2O$$

stimmendes Resultat gab.

Berechnet für die Formel	Gefunden
Co = 12.24 %	12.26

Das Salz bildet tief dunkelgrüne, fast schwarze Pyramiden-Tetraeder, bisweilen auch andere Formen.

Wir haben schliefslich noch das Baryum-Kobaltoxyd-Oxalat analysiert, welches sich in Gestalt eines grünen undeutlich krystallinischen Niederschlags ausscheidet, wenn eine wässerige kalte Lösung des Kalium-Salzes mit Chlorbaryum-Lösung vermischt wird.[2] Das gepulverte Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet für $3Ba(C_2O_4) + Co_2(C_2O_4)_3 + 12H_2O$.	Gefunden I	II	III
Ba = 32.32	32.05	—	—
Co „ 9.23	—	9.09	—
H_2O „ 16.96	—	—	16.79

Das Salz bildet haarfeine, in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem ziemlich lösliche grüne Nädelchen. Die kochende Lösung zersetzt sich schnell unter Entfärbung. In Alkohol ist es unlöslich.

Mit Chlorstrontium liefert das Kalium-Salz in nicht zu verdünnter Lösung grüne Nädelchen des Strontium-Kobaltoxyd-Oxalates.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 3101. **24**, 2324.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 3101.

Dasselbe gleicht dem Baryum-Salz durchaus, ist aber in Wasser leichter löslich.

Die Doppel-Oxalate des Kobaltoxyds können ferner erhalten werden, wenn wässerige, neutrale, mit dem Oxalat eines Alkalimetalles im Überschuſs versetzte Kobaltoxydul-Salz-Lösung mit Wasserstoff-Superoxyd kurze Zeit auf 70—80 ° erwärmt und dann mit etwas Essigsäure angesäuert werden.

Die mit Wasserstoff-Superoxyd versetzten Lösungen färben sich beim Erwärmen zunächst dunkelviolett und dann plötzlich unter heftiger Gasentwickelung intensiv grün. Nach dem Ansäuren mit Essigsäure kann so zum Beispiel das Kalium-Doppelsalz durch Zusatz von Alkohol abgeschieden werden.

Aachen, den 10. April 1893. Anorg. Labor. der kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1893.

Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren V.

Von

F. KEHRMANN.

Aus dem Anorg. Labor. der techn. Hochschule zu Aachen.

Über die Phosphorluteowolframsäure. Nach Versuchen von Herrn BÖHM.

In der früher[1] gegebenen Übersicht der bisherigen Versuche zur Erforschung der komplexen Phosphorwolframsäuren habe ich darauf hingewiesen, dafs eine Revision meiner gelegentlich der Entdeckung der Phosphorluteowolframsäure gemachten Mitteilungen[2] aus zwei Gründen nötig geworden sei.

Zunächst hatten einige nach der exakten Differenzmethode[3] ausgeführte Bestimmungen des Verhältnisses $P_2O_5 : WO_3$ Herrn KARL PAUL ziemlich genau das Verhältnis $P_2O_5 : WO_3 = 1:18$ ergeben. Herrn PAULS Analysen sind in der Tabelle mit P. bezeichnet. Ferner hatte die Untersuchung der Spaltung normaler Phosphorduodeciwolframate durch einen begrenzten Überschufs starker Basen[3] gezeigt, dafs aus der Salzreihe $3RO.P_2O_5.24WO_3$ als Hauptprodukt der Umsetzung eine Salzreihe $7RO.P_2O_5.22WO_3$ entsteht, aus welcher durch die Einwirkung starker Säuren einerseits Phosphorduodeciwolframat zurückgebildet, und andererseits eine neue Salzreihe $3RO.P_2O_5.21WO_3$ gebildet wird. Es war infolgedessen denkbar, dafs bei der früher[2] beschriebenen Einwirkung von Karbonaten der Alkalimetalle auf die normalen Salze der Luteosäure nicht eine einfache Addition der Base stattfindet, wie damals die Analysen gedeutet worden sind, sondern dafs vielleicht ähnlich, wie im Falle der Duodecisäure, die Bildung der neuen Salzreihe mit Abspaltung von Wolframsäure verknüpft sei. Die neue Salzreihe konnte in der prozentischen Zusammensetzung bezüglich des Verhältnisses von $P_2O_5 : WO_3$ der Luteoreihe möglicherweise sehr nahe-

---

[1] *Diese Zeitschr.* **1**, 423. — [2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1805.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 2326.

hen. Die früheren Analysen konnten darüber keinen Aufschluſs ben. In der That hat nun die von Herrn Böhm auf meine Verlassung unternommene Revision festgestellt, daſs erstens in der iteoreihe wirklich genau das Verhältnis $1P_2O_5 : 18WO_3$ obwaltet, id daſs zweitens bei Einwirkung der Alkalikarbonate thatsächlich ne Spaltung eintritt. Die dabei entstehende farblose Salzreihe tspricht der Formel $5RO . P_2O_5 . 17WO_3$.

Es wird also aus den normalen Salzen der Luteosäure durch kalikarbonate $1WO_3$ in Form von Wolframat abgespalten id gleichzeitig 2RO addiert.

Da nun früher die Untersuchung der Einwirkung starker Säuren uf die farblose Salzreihe die ausschlieſsliche Regeneration von ateosalzen festgestellt haben wollte, was mit den jetzt ermittelten hatsachen in unlösbarem Widerspruch steht, wurden auch diese ersuche wiederholt. Dieselben haben ergeben, daſs allerdings Luteoerbindungen das weitaus überwiegende Hauptprodukt der Säurepaltung sind, daſs aber doch zugleich mit einer Spur Phosphorsäure ehr geringe Mengen von Duodeciverbindungen entstehen. Die)uantitäten dieser Nebenprodukte der Säurespaltung sind aber bei Ausführung des Versuches mit geringen Mengen so minimal, daſs lieselben bei der qualitativen ersten Untersuchung des Vorganges[1] unbemerkt geblieben sind.

Diese Resultate weisen aufs eindringlichste darauf hin, theoretische Erwägungen zurückzudrängen und die Versuche reden zu lassen.

Wir haben ferner eine Methode zur Trennung der komplexen Säuren von den Alkalien und vielen Schwermetalloxyden ausgearbeitet, welche in ihrer jetzigen Gestalt zwar nicht ausnahmslos, aber doch in sehr vielen Fällen anwendbar ist und namentlich gestattet, das Verhältnis von Basis und Säure in den komplexen Salzen der Alkalimetalle mit sehr befriedigender Schärfe zu bestimmen. Die Methode beruht auf der Fällbarkeit der komplexen Säuren durch saure Lösungen gewisser organischer Basen.

Die folgenden Analysen des Kalium- und des Ammoniumsalzes der Luteosäure, sowie der freien Säure selbst schlieſsen jeden Zweifel bezüglich deren Zusammensetzung aus. Das zu den Analysen benutzte Material, welches im wesentlichen nach den bekannten Methoden dargestellt wurde, ist auf das sorgfältigste durch wiederholte Krystallisation gereinigt worden und sicher vollkommen einheitlich und rein gewesen.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1805.

Kaliumsalz $3K_2O . P_2O_5 . 18WO_3 + 14H_2O$.

I. 2.8210 unverwittertes Salz gaben 0.1500 Wasser;
II. 1.9337 verloren durch Glühen . . 0.0947 „
III. 4.0086 wasserhalt. entsprechend 3.8123 wasserfreiem Salz gaben
0.3715 KCl „ 0.2347 K_2O (nach der Chinolinmet...
IV. 6.0679 wasserhalt. „ 5.7707 wasserfreiem Salz gaben
0.5500 KCl „ 0.3475 K_2O, und ferner
5.3137 $P_2O_5 + WO_3$ (durch Glühen des Chinolinsalzes).
Hierin wurden gefunden 0.2720 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend
0.1740 P_2O_5 und 5.1397 WO_3;
V. 5.0300 wasserhalt. entsprechend 4.7786 wasserfrei gaben
0.2514 Wasser und 0.2383 $Mg_2P_2O_7$ entspr. 0.152... P_2
VI. 7.1183 wasserhalt. entsprechend 6.7625 wasserfreiem gaben
0.6556 KCl „ 0.41424 K_2O (Chinolinmethode).

Berechnet für $3K_2O . P_2O_5 . 18WO_3$	Gefunden III	IV	V	VI
K_2O = 6.13	6.15	6.02		6.125
P_2O_5 = 3.09		[1] 3.01	3.18	
WO_3 = 90.78		89.06		

Berechnet für $3K_2O . P_2O_5 18WO_3 + 14$ aqua.	Gefunden I	II	V
$H_2O = 5.19\%$	5.31	4.89	5.00.

Ammoniumsalz $3(NH_4)_2O . P_2O_5 . 18WO_3 + 14$ aqua.

P. I. 5.2075 verloren durch Glühen 0.3930 Wasser + Ammoniak und gab 0.2500 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.1599 P_2O_5 und 4.65459 WO_3.
P. II. 8.6160 verloren durch Glühen 0.7285 Wasser + Ammoniak und gab 0.4090 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.26161 P_2O_5 und 7.62589 WO_3.
P. IIIa. 1.5195 verloren durch Glühen 0.1155 $H_2O + NH_3$,
b. 1.6387 gaben durch Titration 0.035785 NH_3.[2]
P. IVa. 1.3815 nicht ganz trocken verloren durch Glühen 0.1140 Wasser + N...
b. 2.6603 gaben 0.05745 NH_3.

Aus I berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17.60$.
„ II „ „ $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17.84$.

Berechnet für $3(NH_4)_2O . P_2O_5 . 18WO_3$	Gefunden III	IV
$NH_3 = 2.28\%$	2.307	2.30

Freie Säuren $3H_2O . P_2O_5 . 18WO_3 + 38H_2O$.[3]

I. 6.4374 verloren durch Glühen 0.9452 Wasser und gaben 0.2833 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.181244 P_2O_5 und 5.310956 WO_3,
II 8.5234 verloren durch Glühen 1.2572 Wasser und gaben 0.3708 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.237223 P_2O_5 und 7.028977 WO_3.

---

[1] Aus Analyse IV berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 18.06$.
[2] Das NH_3 wurde mit Na-Lauge destilliert und titriert.
[3] *Diese Zeitschr.* 1, 432, steht infolge Druckfehlers 18 statt 38.

lus I berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17.94$.
„ II „ „ $P_2O_5 : WO_3 + 1 : 18.13$.

Berechnet für $3H_2O . P_2O_5 . 18WO_3 + 38$ aqua.	Gefunden	
	I.	II.
$H_2O = 14.60$	14.68	14.75.

ung des normalen NH_4-Salzes durch Ammoniumbikarbonat.

/ersetzt man eine kaltgesättigte Lösung des Salzes mit einer gen Bikarbonatlösung in kleinen Anteilen, ohne zu erwärmen, ıeidet sich sehr bald unter Trübung der Flüssigkeit ein weifser llinischer Niederschlag aus. Sobald dessen Menge nicht mehr ar zunimmt, setzt man von neuem Bikarbonatlösung zu und fährt it fort, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit eben verschwunden dem man nach jedesmaligem Zusatz die Beendigung der Auslung abwartet. Der abgesaugte und mit kleinen Wasser- ›n ausgewaschene Niederschlag wird in der eben ausreichenden ität des gleichen Lösungsmittels heifs mit der Vorsicht gelöst, man längeres Kochen vermeidet und sofort möglichst rasch iltriert. Die nach dem Erkalten in reichlicher Menge ausgeschie- farblosen schweren tafelförmigen Krystalle sind analysenrei n)ie Bestimmung des Verhältnisses von $P_2O_5 : WO_3$ in diesen. allen gab folgende Resultate:

I. 5.2230 entsprechend 4.6077 $P_2O_5 + WO_3$ verloren durch Glühen
0.6153 $H_2O + NH_3$ und gaben
0.2535 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.162148 P_2O_5.
II. 6.3492 entsprechend 5.6040 $P_2O_5 + WO_3$ verloren durch Glühen
0.7452 $H_2O + NH_3$ und gaben
0.3033 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.194002 P_2O_5
III. 7.4632 entsprechend 6.5872 $P_2O_5 + WO_3$ verloren durch Glühen
0.8760 $H_2O + NH_3$ und gaben
0.3583 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.229183.P_2O_5.

Aus I berechnet sich $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 16.78$
„ II „ „ „ „ $= 1 : 17.06$
„ III „ „ „ „ $= 1 : 16.98$.

Cocht man die Lösung dieses Ammoniumsalzes einige Zeit, so icht Ammoniak, und man erhält beim Erkalten keine oder nur e Krystalle, weil der gröfste Teil eine nicht näher untersuchte tzung erlitten hat.

›paltung des normalen Kaliumsalzes durch Kaliumbikarbonat.)ieselbe wird genau so ausgeführt, wie die beschriebene ıng des Ammonsalzes.

Das Kaliumsalz krystallisiert aus heifs gesättigter Lösung schneeweifsen, atlasglänzenden Blättchen, welche in kaltem Wa schwer löslich sind und sich beliebig oft aus siedendem Wasser krystallisieren lassen, ohne Zersetzung zu erleiden. Die koch heifse Lösung hat einen Stich ins Gelbe, wird aber beim Erka wieder farblos. Die Zersetzlichkeit des Ammonsalzes beruht of bar auf der Flüchtigkeit des Ammoniaks. Das Kaliumsalz entspr der Formel $5K_2O.P_2O_5.17WO_3 + 22$ aqua.

I. 5.0350 verloren durch Glühen 0.4040 Wasser

II. 3.8657 entsprechend 3.5555 wasserfreiem Salz gaben 0.5818 entsprechend 0.36704 K_2O.

Berechnet für $5K_2O.P_2O_5.17WO_3 + 22$ aqua	Gefunden I	Gefunden II
$K_2O = 10.32$	10.32	—
$H_2O = 8.23$	—	8.02

Die nun festgestellten Formeln unterscheiden sich von früher[1] angenommenen nur dadurch, dafs auf 5RO und $1P_2O_5$ je $17WO_3$ anstatt $16WO_3$ kommen; ein so geringer Unterschied in d prozentischen Zusammensetzung, dafs daraus ein Vorwurf gegen früheren Analysen nicht erhoben werden kann. Natürlich werd aber jetzt die Schlüsse, die damals bezüglich der Konstitution Luteosäure gezogen wurden, hinfällig, insofern die genetisc Beziehungen der farblosen und der gelben Salzreihe, die ja n zu leugnen sind, ganz anderer Natur sind, als damals vielle etwas voreilig angenommen wurde. Andererseits wäre es gewifs verfrüht, den Versuch schon heute zu machen, die alte richtige Theorie durch eine bessere zu ersetzen. Dazu reichen nunmehr bekannt gewordenen Thatsachen bei weitem nicht aus.

Die Kaliumbestimmung im letztbeschriebenen Salze gelingt befriedigend durch Fällen der komplexen Säure mit essigsa Chinolin. Man stellt sich zu diesem Zwecke eine verdünnte Lö her, welche in 100 ccm etwa 2 g Chinolin und 5 g Essigs enthält. Eine zur vollständigen Fällung mehr als hinreich Menge dieser Lösung wird auf 50—60° erwärmt und unter Umrü mit der heifsen wässerigen Lösung des Kaliumsalzes gefällt. quantitativ abgeschiedene weifse flockige Niederschlag wird einer siedenden, stark verdünnten Lösung von Chinolinacetat, ein Teil der zum Fällen benutzten Flüssigkeit auf 2—3 Wasser, durch Dekantation ausgewaschen. Das Filtrat, we

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20,** 1805.

alles Kalium als Acetat neben Chinolin und Essigsäure enthält, wird zuerst in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung von Chinolin und Essigsäure eingedampft, dann durch Zusatz eines kleinen Überschusses von Salzsäure in Chlorkalium übergeführt und dieses in bekannter Weise zur Wägung gebracht.

Im wesentlichen nach dem beschriebenen Verfahren hat Herr Böhm eine ganze Reihe von Kaliumbestimmungen in den Kaliumsalzen verschiedener komplexer Säuren mit sehr befriedigenden Resultaten ausgeführt. In manchen Fällen ist es geboten, anstatt Essigsäure Schwefelsäure oder Salzsäure anzuwenden, wobei man sich in der Wahl der Säure nach der Natur des zu analysierenden Salzes zu richten hat, ohne dafs die Ausführung hierdurch wesentlich modifiziert wird. Die Niederschläge sind in Wasser ganz oder fast unlöslich, meist so gut wie unlöslich in einer sehr verdünnten Lösung des zur Fällung benutzten Chinolinsalzes und lassen sich gut auswaschen und klar filtrieren. Das Chinolin scheint nach den bisherigen vergleichenden Versuchen den Vorzug vor anderen organischen Basen, z. B. vor Pyridin, Anilin, und auch wegen seiner grofsen Flüchtigkeit vor vielen Alkaloiden zu verdienen. Die betreffenden analytischen Belege werden in einer späteren Abhandlung bedeutend vervollständigt werden.

Zum Schlusse möchten wir schon heute als Resultat vergleichender Untersuchung einer Anzahl von Phosphor- und Arsenwolframsäuren bezw. Molybdänsäuren vorgreifend mitteilen, dafs die 4 Säuren resp. Salzreihen

$$\left.\begin{array}{l} 3RO.P_2O_5.18MO_3 \\ 3RO.As_2O_5.18MO_3 \\ 3RO.P_2O_5.18WO_3 \\ 3RO.As_2O_5.18WO_3 \end{array}\right\} + \text{aqua.}$$

in Zusammensetzung und Reaktion so durchgreifende Analogien unter sich aufweisen, dafs nicht daran gezweifelt werden darf, dafs dieselben eine zusammengehörige Familie strukturanaloger Substanzen bilden, es also zu ihrer Erforschung nur der Feststellung der Konstitution eines Gliedes bedarf.

Ganz dasselbe gilt für die folgenden 3 Reihen:

$$\left.\begin{array}{l} 3RO.P_2O_5.24MO_3 \\ 3RO\ As_2O_5.24MO_3 \\ 3RO.P_2O_5.24WO_3 \end{array}\right\} + \text{aqua.}$$

Das vierte noch fehlende Glied $3RO.As_2O_5.24WO_3$ hoffen wir dar-
stellen. Die Versuche, welche dieses für die Erforschung
Konstitution nicht bedeutungslose Resultat ergeben haben, wer-
seinerzeit mitgeteilt werden. Manche Thatsachen deuten darauf
dafs noch eine Anzahl anderer komplexer Salzreihen solche stru-
analoge Gruppen bilden, eine Annahme, welche Gegenstand
gleichender Untersuchungen sein wird.

Aachen, 1. April 1893. Anorg. Laborator. der techn. Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1893.)

Über die mafsanalytische Bestimmung freien Chlors.

Von

C. Friedheim.

Die mafsanalytische Bestimmung freien Chlors im Chlorwasser
›lgt am sichersten nach Bunsen-Schwarz durch Einfliefsenlassen
selben in eine Lösung von überschüssigem Kaliumjodid und
nittelung des ausgeschiedenen Jods mittelst Natriumthiosulfats.[1]
s dieser Methode gleichwertig gilt die Titration mit arseniger
ure, deren Überschufs nach Zusatz des Chlorwassers durch Jod
stimmt wird.[2]

Unrichtige Resultate werden jedoch erhalten, wenn man an Stelle
s Kaliumjodids Natriumkarbonat zur Absorption verwendet, dann
steres hinzufügt und das ausgeschiedene Jod titriert, worauf
hon Mohr an verschiedenen Stellen[3] der V. Auflage seines Lehr-
ches hinweist. Als Ursache dieser Anomalie giebt er an,[4] „dafs
h möglicherweise Jodsäure bilde, die nicht denselben Verlauf zeigt,
ie freies Jod," welche Bemerkungen in die Neubearbeitung seines
erkes übernommen wurden.[5] —

Es schien nicht ohne Interesse, den wahren Grund der offenbar
nrichtig gedeuteten Erscheinung zu ermitteln.

Zunächst war zu diesem Zwecke erforderlich, das Verhalten
es Chlors gegen Natriumkarbonat unter Anwendung von arseniger
äure zu ermitteln:

Zur Anstellung der Versuche diente frisch bereitetes, vor direkter
inwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrtes Chlorwasser, dessen
ahrer Gehalt vor jeder Titration mittelst arseniger Säure und Jod
rch Kaliumjodid und Thiosulfat bestimmt wurde.

---

[1] Rose-Finkener II, 580. Fresenius, *Quant. Analyse* II, 475.

[2] Mohr-Classen S. 307. — [3] S. 269, 272, 327, 331. — [4] S. 272.

[5] S. 307, 310, 369, 373.

1 ccm As_2O_3 = 0.0048 g As_2O_3 = 0.00[illegible]
1 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0.012605 g Jod = 0.00344 g Chlor.

Angewendete Kubikcentimeter Chlor in Wasser	Zur Titration des frei gemachten Jods verbrauchte Kubikcentimeter $Na_2S_2O_3$	Also angewendetes Cl in Grammen	Angewendete Kubikcentimeter Na_2CO_3-Lösung	Darin enthalten: Gramme Na_2CO_3	Zugefügtes Chlorwasser in Kubikcentimeter	Verbrauchte Kubikcentimeter Arsenige Säure	Also gefundenes Chlor in Grammen	d. h. in Prozenten vom angewendeten Chlor (Spalte 3)	Wahrer Gehalt der Na_2CO_3-Lösung, die Verdünnung durch Chlorwasser inbegriffen %
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
20	20.71	0.07124	20	8	20	20	0.0698	97.98	20
20	26.07	0.08968	20	4	20	25.24	0.08808	98.21	10
20	26.07	0.08968	20	4	20	25.26	0.08815	98.29	10
20	25.74	0.08855	30	4	20	25.29	0.08826	99.67	8
20	24.16	0.08311	40	4	20	23.83	0.08316	100.08	6

Ein Vergleich der Spalten 3, 8, 9 und 10 zeigt, dafs bei einer $6^2/_3$% überschreitenden Konzentration der Absorptionsflüssigkeit ein mit steigendem Gehalt an Natriumkarbonat wachsender Fehler eintritt der bei Temperaturerhöhung gleichfalls wächst:

Angewendete Kubikcentimeter Chlor in Wasser	Zur Titration des frei gemachten Jods verbrauchte Kubikcentimeter $Na_2S_2O_3$	Also angewendetes Chlor	Angewendete Kubikcentimeter Na_2CO_3-Lösung, enthaltend 8 g Na_2CO_3	Zugefügtes Chlorwasser in Kubikcentimetern	Verbrauchte Kubikzentimeter As_2O_3	Anfangs- End- Temperatur bei der Titration	Also gefundenes Chlor in Grammen	d. h. in Prozenten vom angewendeten Chlor (Spalte 3)	Wahrer Prozentgehalt der Na_2CO_3-Lösung, die Verdünnung mit Chlorwasser eingerechnet
20	19.15	0.06588	20	20	18.38	30°—25°	0.06414	97.36	20
20	19.15	0.06588	20	20	18.21	41°—32°	0.06355	96.46	20
20	18.92	0.06508	20	20	17.96	65°—46°	0.06268	96.31	20

Bei zu starker Konzentration des Karbonats und Temperaturerhöhung zeigt also die arsenige Säure zu wenig Chlor an, was jedenfalls auf die Bildung von Chlorat, welches auf sie in alkalischer Lösung nicht oxydierend einwirkt, zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde kamen bei den folgenden Versuchen verdünntere Lösungen des Karbonats zur Verwendung:

Läfst man in eine solche Chlorwasser einfliefsen und titriert nach Zusatz von Kaliumjodid das frei gewordene Jod mit Thiosulfat,

so findet man nicht entfernt die dem angewendeten Chlor äquivalente Menge. Ist diese Fehlerquelle, wie MOHR annahm, lediglich durch die Bildung von Jodat und — wie hier gleich angeführt sein möge — durch die ja auch in Betracht kommende von Hypojodit bedingt, so müfste beim Ansäuren der durch Thiosulfat entfärbten Lösung die durch Oxydation im Sinne der Gleichungen

$$6Na_2CO_3 + 3J_2 + 3H_2O = NaJO_3 + 5NaJ + 6NaHCO_3$$
$$\text{und } 2Na_2CO_3 + J_2 + H_2O = NaJO + NaJ + 2NaHCO_3$$

gebundene Menge Jods wieder frei gemacht werden:

$$NaJO_3 + 5NaJ + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 3J_2 + 3H_2O$$
$$NaJO_4 + NaJ + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + J_2 + H_2O$$

und durch dann wiederholte Titration der fehlende Teil gefunden werden.

Dies ist aber nicht der Fall:

Nach Zusatz des KJ in alkalischer Lösung titriert gefunden	Nach dem Ansäuern ferner gefunden	Also Total von 100	Differenz
25.6 % Jod	17.03 % Jod	42.63	57.37 %
31.00 % „	19.64 % „	50.64	49.36 %
32.76 % „	21.16 % „	53.92	47.08 %
39.34 % „	14.00 % „	53.34	47.68 %

Wohl aber wird fast genau die theoretische Menge Jod gefunden, wenn man nicht erst in alkalischer Lösung titrirt, dann ansäuert und wieder titriert, sondern nach Zusatz des Chlorwassers zum Karbonat diese Lösung sofort in eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumjodid fliefsen läfst und darauf das frei gewordene Jod bestimmt.

Kubikcentimeter Chlorwasser in KJ	Gebrauchte Kubikcentimeter $Na_2S_2O_3$	Also angewendetes Chlor in Grammen	Kubikcentimeter Chlorwasser in Na_2CO_3	Gebrauchte Kubikcentimeter $Na_2S_2O_3$	Also gefundenes Chlor in Grammen	und in Prozenten von angewendetem Chlor
20	28.54	0.09818	20	28.50	0.09804	99.86
20	28.54	0.09818	20	28.49	0.09802	99.84
10	14.10	0.0485	10	14.08	0.0484	99.79
10	14.10	0.0485	10	14.05	0.0483	99.59

Hieraus folgt, dafs, abgesehen von der Bildung von Sauerstof säuren des Jods, eine weitere Fehlerquelle in der direkten Titratio bei Gegenwart des freien Karbonats liegen mufs. —

Dieselbe besteht darin, dafs in alkalischer Lösung, ebenso wi durch Chlor und Brom, auch durch Jod das Thiosulfat zu Sulfa oxydiert wird.

Da dann nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_3 + 4\,J_2 + 10\,Na_2CO_3 + 5\,H_2O = 2\,Na_2SO_4 + 8\,NaJ + 10\,NaHCO_3$$

1 Mol. Thiosulfat achtmal soviel Jod zerstört, wie bei der Bildun von Tetrathionat

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6,$$

wird bei der Titration in alkalischer Lösung weniger Thiosul verbraucht und, da der Wirkungswert der Thiosulfatlösung na letzterer Gleichung berechnet ist, somit weniger freies Jod angeze als in Wahrheit vorhanden ist.

Aus der verbrauchten Menge Thiosulfat läfst sich somit gar nic die freie Menge Jod ermitteln; hierzu ist vielmehr die Bestimmun der gebildeten Schwefelsäure erforderlich.

Bei den folgenden Versuchen war es unnötig, Chlorwasser, Natriumkarbonat und Kaliumjodid zu verwenden; es wurde vielmehr direkt mit Jodlösung von bekanntem Gehalt gearbeitet:

1 ccm Jod = 0.013091 g Jod = 1.043 ccm $Na_2S_2O_3$ 1 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0.012548 g Jod = 0.015598 g $Na_2S_2O_3$.

45.5 ccm Jodlösung wurden zu einer Lösung von 1.06 g Na_2CO_3 in 250 ccm H_2O gesetzt und die gelb gefärbte Flüssigkeit sofort titriert. Zur Entfärbung sind erforderlich 21.40 ccm $Na_2S_2O_3$ und nach dem nun erfolgten Ansäuern zur Bindung des freigewordenen Jods weitere 12.00 ccm.

Also scheinbar als freies Jod vorhanden 0.26853 g Jod
und in Jodat verwandelt 0.15058 „ „
gefunden 0.41911 „ „
statt 0.5956 „ „ d. h. 70.37%.

Der Fehler ist jedoch, wie oben erläutert und nun zu beweisen, ein scheinbarer:

Angewendet dieselben Mengenverhältnisse wie soeben:
Zur Entfärbung gebraucht................. 21.90 ccm $Na_2S_2O_3$,
nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure 12.75 ccm „

Die Bestimmung der Schwefelsäure[1] in der jetzt entfärbten Lösung ergab 0.08378 g $BaSO_4$, die, da 2 Mol. $BaSO_4$ 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ entsprechen, einem Verbrauch von 0.028406 g oder 1.82 ccm Thiosulfat, die zu Sulfat oxydiert wurden gleichkommen.

---

[1] Ausgeführt wie von TOPF, *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 166, angegeben.

Man hat also

— 1.82 = 20.08 ccm $Na_2S_2O_3$ übergeführt in Tetrathionat = 0.2525 g Jod
ccm $Na_2S_2O_3$ übergeführt in Sulfat
(1 ccm = 8 × 0.012548 gr Jod) = 0.1827 g Jod
ccm $Na_2S_2O_3$ zur Titration des in
Sauerstoffsäuren verwandelten Jods = 0.1600 „ „
Gefunden: Total 0.5952 „ „
statt 0.5956 „ „ d. h. 99.99%.

Läfst man also Chlorwasser in Natriumkarbonat fliefsen und ert das bei Zusatz von Kaliumjodid frei werdende Jod mit osulfat, so wird ein Teil desselben in Sulfat verwandelt. Hierin, ie in der Bildung von Sauerstoffsäuren des Jods liegen die lerquellen der Methode, die sich durch die beschriebene Versuchsordnung aufdecken und vermeiden lassen.[1] —

Das Verhalten einer titrierten Jodlösung gegen Karbonate ist reits eingehend von Topf studiert worden:[2] Er führt die oben schilderten Erscheinungen auf die Bildung von Hypojodit, welches Gegensatz zu Jodat das Thiosulfat in der alkalischen Lösung ydiere, zurück. Es ist oben auseinandergesetzt, dafs dies nicht der und der erwähnten Anomalie sein kann, und dies läfst sich auch t dadurch beweisen, dafs man durch Ausschütteln des freien Jods ittelst Chloroform und darauffolgende Titration das Arbeiten in kalischer Lösung ganz vermeidet und erst nach Entfernung des eien Jods ansäuert und den oxydierten Teil ermittelt:

Angewendet dieselben Mengen wie oben:
s in Chloroform gelöste Jod erfordert 26.1 ccm Thiosulfat = 0.3275 g
angesäuerte Lösung .... 21.2 „ „ = 0.2660 „
also gefunden 0.5935 „
statt 0.5956 „ d. h. 99.65%.

er wird also infolge Ausschlusses des Natriumkarbonats der wahre halt an freiem Jod ermittelt.

Dafs hier fast die doppelte Menge Halogen in Jodat übergegangen t, wird durch die beim Ausschütteln bewirkte innigere Vermischung edingt. Auch von der Zeitdauer der Einwirkung des freien Jods uf das Karbonat hängt die Menge des gebildeten Jodats ab, wie s folgender Tabelle hervorgeht:

[1] Der siebente Teil der scheinbar zu wenig gefundenen Kubikzentimeter Thiofatlösung mufs dem in Sulfat übergeführten Teile entsprechen.

[2] Jodometrische Studien, *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 163 ff.

25 ccm Jod sollen gebrauchen		26.07 ccm Na_2S
25 ccm „ zu der Lösung von 0.53 g Na_2CO_3 in 125 ccm H_2O gegeben, erfordern sofort titriert		12.05 „
	nach 3 Minuten	10.— „
	„ 10 „	8.65 „
	„ 15 „	7.45 „
	„ 30 „	6.75 „
	„ 20 Stunden	2.65 „

Je länger die Einwirkung, um so gröfser wird die Menge oxydierten Jods, aber um so kleiner mufs auch der Fehler bei erörterten Methode werden:

Nach 3 Minuten:	Zum Entfärben gebraucht 10 ccm	= 0.12548 g Jod		
	Nach dem Ansäuern 10.5 „	= 0.13175 „ „		
	also gefunden: total	0.25723 g Jod		
	statt	0.32727 „ „	= 78.51%	
Nach 20 Stunden:	Zum Entfärben gebraucht 2.65 ccm	= 0.0332 „ „		
	nach dem Ansäuern 22.3 „	= 0.2798 „ „		
	also gefunden: total	0.3130 g Jod		
	statt	0.32727 „ „	= 95.63%	

Wissenschaftliches Chemisches Laboratorium Berlin N., 16. April 1893.

Eingegangen bei der Redaktion am 17. April 1893.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

ɔer das Verhältnis der Energien der fortschreitenden Bewegung Moleküle und der inneren Molekularbewegung der Gase, von ;ORNELIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 403—406.)

ıch kann der Wert $\frac{C'}{C} = \frac{5}{3}$ (C' spez. Wärme mit und C spez. Wärme dehnung) für den Quecksilberdampf nicht als Beweis für die Einatomig- letzteren dienen. Es folgt aus dem obigen Verhältnis nur, daſs die olekularbewegung bei den Temperaturen, wo C und C' als konstant ; werden dürfen, sich nicht mehr merklich mit der Temperatur ändert.

Hofmann.

e Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen elst Löslichkeitsversuchen, von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik.* . **11**, 391—402.)

:asser wendet sich gegen die von NOYES (*Zeitschr. physik. Chem.* **9**, ɛstellte Behauptung, daſs die aus der Löslichkeit berechneten Werte des ɔnsgrades den Vorzug verdienten gegenüber denen, welche die Bestimmung higkeit ergiebt. Verfasser betrachtet die letzteren als die wahrschein- Weiter gelangt derselbe zu dem bemerkenswerten Resultate, daſs das 'kungsgesetz für die stark dissoziierten Elektrolyte nicht gültig sein kann.

Hofmann.

:lische Gleichgewichte, von M. WILDERMANN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 07—425.)

Hofmann.

he Behandlung einiger thermodynamischer Probleme über hgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen, von A. N RIJN VAN ALKEMADE. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 289—327.)

Hofmann.

Beteiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reaktionen, 7. NERNST. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 345—351.) *Hofmann.*

ıer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel, von W. NERNST. :hr. physik. Chem. **11**, 1—6.)

allgemeinem Interesse erscheint der unter gewissen Voraussetzungen ;chluſs, daſs der reziproke Wert der molekularen Siedepunktserhöhung ;ches sich einfach additiv aus dem Prozentgehalt und den molekularen serhöhungen der beiden Lösungsmittel berechnet. *Hofmann.*

Dissoziationswärme einiger Säuren, von E. PETERSEN. (*Zeitschr.* . *Chem.* **11**, 174—184.)

ısser berechnet die oben erwähnte Gröſse für H_3PO_2, FH, $Cl_2HC.CO_2H$, $C_2H_4(CO_2H)_2$ aus der Verdünnungswärme der Säuren und der Wirkung

der Säuren auf ihre Natriumsalze. Im Anschlusse daran bestimmt er den
Dissoziationsgrad obiger Säuren bei verschiedener Konzentration mittelst der
Gefrierpunktserniedrigung. *Hofmann.*

Über die Isothermenfläche von Salzlösungen, von AD. BLÜMCKE. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 145—166.) *Hofmann.*

Über die Einwirkung der Temperatur auf das Drehungsvermögen von Flüssigkeiten, von A. COLSON. (*Compt. rend.* **116**, 319—322.)

Verfasser hatte schon in früheren Publikationen den Nachweis zu führen versucht, dafs die Thatsachen nicht immer mit der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom übereinstimmen, insbesondere, dafs der „Sinn" der Drehung der Polarisationsebene durch die geltenden stereochemischen Anschauungen nicht mit Sicherheit vorausgesehen werden könne. Neue Versuche haben gezeigt, dafs physikalische Ursachen, Temperaturveränderungen, das Drehungsvermögen gewisser Flüssigkeiten (es wurden untersucht: Isobutylamyläther, Diisoamyläther und Methylamyläther) ganz beträchtlich modifizieren und sogar zum Wechsel des Zeichens Veranlassung geben. Verfasser schliefst daraus, dafs die chemische Konstitution für den Wert und das Vorzeichen der Drehung nicht von hervorragender Bedeutung ist. *Rich. Jos. Meyer.*

Studium über die Verwendbarkeit des BECKMANNschen Siedeapparates von M. ROLOFF. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 7—27.)

Die vorliegenden Versuche erstrecken sich auf die Anwendung des BECKMANNschen Siedeapparates zur Bestimmung: 1. der Dampftensionen der Lösungen nichtflüchtiger Stoffe, 2. der Dampftensionen der Lösungen flüchtiger Stoffe, 3. des osmotischen Druckes in Lösungsmittelgemischen, 4. der Änderung des Siedepunktes einer Flüssigkeit mit dem äufseren Druck. *Hofmann.*

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen, III., von F. W. RETGERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 328—344.)

In zwei früheren Abhandlungen (*Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 289 und **4**, 189) hat der Verfasser gezeigt, dafs die Methode des Schwebens in einer gleich dichten Flüssigkeit sich zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper eignet. Die vorliegende Abhandlung enthält nun eine Reihe von Versuchen, neue möglichst schwere, nicht-wässerige Flüssigkeiten darzustellen. Das beste Resultat wurde erzielt mit einer gesättigten Lösung von Zinnjodid in Bromarsen, deren spezifisches Gewicht = 3.73 bei 15° ist. *Hofmann.*

Anorganische Chemie.

Über die Dichte des Stickstoffoxyds, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* **116**, 322—323.)

Die Dichtebestimmungen leiden unter der Unmöglichkeit, das Stickstoffoxyd in absolut reinem Zustande zu erhalten; sie bedürfen deshalb einer Korrektur. Die Versuche führten zu der Zahl 1.0387, welche nach Ansicht des Verfassers von der Wirklichkeit höchstens um eine Einheit in der letzten Stelle differiert. Die mehrfach ausgesprochene Ansicht, man könne ganz reines Stickstoffoxyd aus seiner Verbindung mit Eisenchlorür darstellen, bestätigte sich nicht. Trieb man das Gas aus einer konzentrierten Eisenchlorürlösung aus und fing es in einer ebensolchen Lösung auf, so wurde es nicht vollständig absorbiert, sondern es

blieb stets ein Gasrückstand von ein bis zwei Tausendstel, dessen Menge sich mit der angewandten Temperatur steigerte. Dieser Rückstand scheint Sauerstoff zu sein. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Darstellung von Magnesiumstickstoff, von S. PASCHKOWEZKY. (*Journ. pr. Chem.* **47**, 89—94.)

Die vollständige Azotierung des Magnesiums gelingt bei lockerer Verteilung desselben und bei überschüssigem Ammoniak. Dieser Verbindung kommt die Formel Mg_3N_2 zu. Die Bestimmung des Stickstoffes geschah in der Weise, daſs der Magnesiumstickstoff mit ca. 55%iger Schwefelsäure zerlegt und das gebildete Ammoniak durch Ätznatron ausgetrieben und mit titrierter Schwefelsäure gemessen wurde. Viel langsamer reagiert erhitztes Magnesium mit freiem Stickstoff, doch läſst sich auch so ein Präparat erhalten, welches noch die Zusammensetzung Mg_3N_2 zeigt. *Hofmann.*

Über ein reguläres wasserfreies Calciumnitrat, von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. Kryst.* **21**, 257).

Man erhält dasselbe in mikroskopisch kleinen Oktaedern, wenn man das monokline Hydrat $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$ auf ca. 150° erhitzt. *Hofmann.*

Einwirkung von Kaliumjodid und Natriumhyposulfit auf die Merkuroammoniumsalze, von E. BALESTRA. (*Gazz. chim.* [1892] **12**, 557.)

Verfasser hat eine Reihe von Versuchen angestellt, indem er sowohl Kaliumjodid als Natriumhyposulfit auf zahlreiche Merkuroammonium-Verbindungen einwirken lieſs. In beiden Fällen werden diese Salze unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Natrium-, bezw. Kaliumhydroxyd gelöst. Der Verlauf der Reaktion führt zu folgenden allgemeinen Formeln (H = Cl — Br — J; R' = NO_3 etc.; R' = SO_4 — CO_3 etc.):

I. Für Jodkalium:

A. $Hg_2NH + 3KH + 3H_2O = 2HgH_2 + NH_3 + 3KOH$,

B. $Hg_2NR' + 4KH + 3H_2O = 2HgH_2 + KR' + NH_3 + 3KOH$,

C. $(Hg_2N)_2R'' + 8KH + 6H_2O = 4HgH_2 + R''K_2 + 2NH_3 + 6KOH$.

II. Für Natriumhyposulfit:

D. $Hg_2NH + 2Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 2HgS_2O_3 + NaH + NH_3 + 3NaOH$,

E. $Hg_2NR' + 2Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 2HgS_2O_3 + R'Na + NH_3 + 3NaOH$,

F. $(Hg_2N)_2R'' + 4Na_2S_2O_3 + 6H_2O = 4HgS_2O_3 + R''Na_2 + 2NH_3 + 6NaOH$.

Sertorius.

Neue Merkuroammoniumsalze, von E. BALESTRA. (*Gazz. chim.* [1892] **12**, 563.)

Bei Digestion von gelbem Quecksilberoxyd mit einer Lösung von essigsaurem Ammonium entsteht ein weiſses Pulver, das sich beim Trocknen an der Luft schwach gelb färbt. Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel: $Hg_2N.C_2H_3O_2$. — Durch Behandlung einer Quecksilberacetatlösung mit Ammoniak erhielt Verfasser farblose, zerflieſsliche, prismatische Krystalle und berechnet die Formel: $Hg_2N.C_2H_3O_2.3C_2H_3NH_4O_2.H_2O$. — Durch Auflösen von Quecksilbertartrat in Ammoniak entsteht eine leicht zersetzliche, amorphe Masse, für welche die Formel: $(Hg_2N)_2C_4H_4O_6.2^1/_2H_2O$ gefunden wurde. — Bei Behandlung einer Lösung von gelbem Quecksilberoxyd in Ammoniumtartrat mit Wasser entsteht ein weiſser amorpher Niederschlag von der Zusammensetzung $2(Hg_2N)_2C_4H_4O_6.C_4H_4(NH_4)_2O_6.H_2O$. *Sertorius.*

Neue Untersuchungen über das Molekulargewicht der Gadoliniterde, von A. E. NORDENSKIÖLD. (*Journ. pr. Chem.* **47**, 1—27.)

Durch eine grofse Anzahl neuer Bestimmungen bestätigt Verfasser seine frühere Behauptung, dafs das Molekulargewicht der Gadoliniterden verschiedener Herkunft innerhalb nur enger Grenzen schwanke. Auffallenderweise findet Verfasser für die durch Kaliumsulfat mit den Ceritoxyden ausgefüllte Gadoliniterde stets ungefähr dasselbe Atomgewicht, wie für die in Kaliumsulfat aufgelöste Erde.

Hofmann.

Studie über die Chromfluoride, von C. POULENC. (*Compt. rend.* **116**, 253—256.)

Wasserfreies Chromfluorür $CrFl_2$ wurde dargestellt durch Einwirkung von gasförmiger Flufssäure auf Chrommetall bei Rotglut oder auf Chromchlorür bei gewöhnlicher Temperatur als grüne krystallinische Masse, welche in Wasser wenig löslich ist; sie verflüchtigt sich bei 1300° nicht. Spez. Gew. 4.11. — Chromfluorid Cr_2Fl_6 entsteht bei der Einwirkung von gasförmiger Flufssäure auf Chromfluorür, wasserfreies Chromchlorid oder gefälltes Chromoxyd. Steigert man die Temperatur bei der Einwirkung der Flufssäure auf Chromchlorid auf 1200°, so erhält man das Fluorid zum Teil in feinen Nadeln sublimiert, zum Teil in grünen, das Licht stark brechenden Prismen. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Spez. Gew. 3.78. — Wasserhaltiges Chromfluorid $Cr_2Fl_6.7H_2O$ erhält man als krystallinisches Pulver oder in hellgrünen kleinen Prismen, wenn man die wässerige Lösung von Chromfluorid in Alkohol giefst. Das Doppelsalz $Cr_2Fl_6.6KFl$, welches CHRISTENSEN zuerst dargestellt hat, bildet sich in sehr schönen Krystallen, wenn saures Fluorkalium auf Chromchlorid einwirkt.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Absorptionspektra einiger Chromverbindungen, von W. LAPRAIK. (*Journ. pr. Chem.* **47**, 305—339.)

Die allgemeinen Resultate sind etwa folgende: Die Absorptionsspektra der Salze von der Formel $M'_6Cr_26C_2O_4$ sind untereinander, gleich sowohl im festen als im gelösten Zustande. Die Absorptionsbänder des festen Körpers sind dem gelösten gegenüber nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums zu verschoben. Das Absorptionsspektrum des Chromoxalates ist verschieden von dem der Doppelsalze. Eine Lösung des Chromoxalates mit einem kleinen Überschufs von Oxalsäure gab dasselbe Absorptionsspektrum wie $K_2Cr_24C_2O_4$, während mit einem grofsen Überschufs von Oxalsäure ein Absorptionsspektrum erhalten wird, wie es den Salzen $M'_6Co_26C_2O_4$ zukommt. Ferner geben die Salze, welche die Gruppe Cr_210NH_3 enthalten, sämtlich bei 674 ein Band. Über die Spektra der Lösungen des Chromhydroxyds in fetten Säuren, sowie andere Details vergl. das Original.

Hofmann.

Über die Darstellung von Bromwasserstoff, von E. LÉGER. (*Journ. Pharm. Chim.* **27**, 188—190.)

Vergl. *diese Zeitschr.*, **3**, 388. *F. W. Schmidt.*

Einwirkung von Wasserdampf auf Eisenchlorid, von G. ROUSSEAU. (*Compt. rend.* **116**, 188—190.)

Wie Verfasser früher gezeigt hat, entstehen durch Erhitzen konzentrierter Eisenchloridlösungen im zugeschmolzenen Rohre verschiedene Oxychloride: Bei 150—220° $2Fe_2O_3.Fe_2Cl_6.3H_2O$; bei 220—300° $2Fe_2O_3.Fe_2Cl_6$; über 300° $3Fe_2O_3.Fe_2Cl_6$; dieselben Verbindungen bilden sich bei den gleichen Temperaturen, wenn man Wasserdampf auf Eisenchloriddämpfe einwirken läfst; je gröfser aber

Überschuſs der letzteren in dem Dampfgemisch ist, und je höher die Tempe-
: gesteigert wird, desto weniger Oxychlorid bildet sich, so daſs bei dunkler
lut überhaupt keine Einwirkung mehr stattfindet. Ist dagegen der Wasser-
pf im Überschuſs, so bilden sich hexagonale Blättchen von Eisenglanz. Ob
lie Nichtbildung der Oxychloride bei hoher Temperatur die Umkehrbarkeit der
tion zwischen Eisenchlorid und Wasser oder die störende Wirkung der frei
lenden Salzsäure maſsgebend ist, läſst sich nicht entscheiden. (Vergl. *Compt.*
. **110**, 1032; **118**, 542.) *Rich. Jos. Meyer.*

r zwei Verbindungen von Kupfercyanid mit Alkalicyaniden, von E. Fleurent. (*Compt. rend.* **116**, 190—191.)

Durch Einwirkung von Cyankalium auf ammoniakalisches Kupferchlorür
› Verfasser früher zwei Verbindungen erhalten: 1. $2Cu_2Cy_2.CyNH_4.2NH_3.3H_2O$
2. $2CuCy_2.Cu_2Cy_2.2NH_3.3H_2O$. (*Compt. rend.* **114**, 1060.) Aus der nach
tändiger Abscheidung der beiden Doppelsalze entfärbten Mutterlauge krystalli-
zuerst ein Salz der Zusammensetzung $Cu_2Cy_2.2Cy(NH_4).2NH_3.4H_2O$ in
chen, welche in kaltem Wasser unlöslich sind und durch kochendes Wasser
r Ammoniakabgabe zersetzt werden. Die ammoniakalische Lösung färbt sich
ell blau. Bei weiterem freiwilligen Verdunsten erscheinen prismatische
talle von Kupfercyanid-Cyankalium $Cu_2Cy_2.2KCN$. *Rich. Jos. Meyer.*

r die Doppelhalogenverbindungen des Goldes, von G. Krüss und F. W. Schmidt (*Journ. pr. Chem.* **47**, 301—302.)

E. Petersen hat (*Journ. pr. Chem.* **46**, 328) Versuche veröffentlicht,
le die Behauptung J. Thomsens, daſs bei der direkten Einwirkung von Cl
Br auf Gold als höchste Chlorierungs-, bezw. Bromierungsstufe die Verbindung
l_4, bezw. Au_2Br_4 erhalten werde, stützen sollen. Dagegen finden die Verfasser
bereinstimmung mit ihren früheren diesbezüglichen Resultaten, daſs die Auf-
le von Chlor durch Gold nicht bei zwei Atomen Chlor stehen bleibt, daſs
r das Endprodukt der Einwirkung von Brom auf Gold $AuBr_3$ ist.

Vergl. *diese Zeitschr.* **3**, 421—427. *Hofmann.*

Analytische und angewandte Chemie.

immung der Alkalien in Silikaten, von Albert H. Low. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 666—667.)

Man schlieſst das Silikat mit Fluſs- und Schwefelsäure auf, raucht letztere
illt mit Ammoniak, filtriert, säuert das Filtrat stark mit Salzsäure an, fügt
baryum hinzu, kocht, filtriert, verdampft das Filtrat zur Trockene und glüht
ach zur Vertreibung der Ammonsalze. Den Rückstand behandelt man mit
Ammoniak und Ammonkarbonat, filtriert und dampft das Filtrat in einer
genen Platinschale ein und glüht mäſsig. Man erhält so die gemengten
lichloride, die man in der gewöhnlichen Weise trennt. Verfasser hält seine
ode für ebenso genau und weniger zeitraubend, als die von Lawrence Smith.
Moraht.

nung von Kalk und Magnesia von Zink als Phosphate, von George C. Stone. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 516—518.)

Neue Trennungsmethode des Zinks von CaO und MgO, die darauf beruht,
Zinkphosphat in salmiakhaltigem Ammoniak löslich, die Phosphate des

Magnesiums und Calciums darin unlöslich sind. Die Beleganalysen sind recht befriedigend. *Moraht.*

Methode zum Nachweis von Chlor, Brom und Jod in der gleichen Mischung, von Lyman F. Kebler. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 569—572.)

Durch wenige Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1.42) wird zunächst freies Jod ausgeschieden, das durch CS_2 nachgewiesen und durch Erhitzen entfernt wird; einige weitere Tropfen bewirken dasselbe für Brom. Ist beides nachgewiesen und durch Wärme entfernt, so läfst sich Chlor mit Silbernitrat nachweisen. *Moraht.*

Notiz über den Nachweis von Brom, Chlor und Jod in der gleichen Lösung, von F. P. Dunnington. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 611.)

Gegenüber der Keblerschen Methode weist Verfasser auf seine frühere Angabe hin (Venables *qualitative Analysis* 1892, p. 46): Fällung der drei Säuren aus salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat, Reduktion des filtrierten Niederschlages mit Zink und Schwefelsäure und Prüfung der entstandenen Zinksalze nach der Hartschen Methode. *Moraht.*

Notiz zum Nachweis von Chlor, Brom und Jod in dem gleichen Gemenge, von Joseph Torrey. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 667—669.)

Verfasser empfiehlt als sicherste Reaktion: Austreiben des Jods durch Kochen mit Ferrisulfat und Nachweis mit Stärkepapier, danach Verjagen des Broms durch Kochen mit etwas Kaliumpermanganat und Nachweis mit Jodstärkepapier, endlich Nachweis des Chlors mit Silbernitrat. *Moraht.*

Beitrag zur Bestimmung des Stickstoffes in Kali-Natron-Salpeter und in Salpetersäure, von J. Stoklasa. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 161—163.)

Es werden vergleichende Bestimmungen nach Schlösing-Grandeau, Lunge, Stutzer und Devarda ausgeführt. Alle diese Methoden ergeben genaue Resultate und sind empfehlenswert, während die indirekte Methode (Stickstoff aus der Differenz berechnet) nicht anwendbar ist. *Rosenheim.*

Ein wirksamer Kondensator für flüchtige Flüssigkeiten und für Wasseranalysen, von W. A. Noyes. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 511—512.)

Vgl. Figur im Original. *Moraht.*

Elektrischer Tiegel mit regulierendem Magneten zum Gebrauch im Laboratorium, von E. Ducretet und L. Lejeune. (*Compt. rend.* 116, 639—640.) *Rich. Jos. Meyer.*

Über einen elektrischen Ofen, von Saladin. (*Bull. soc. chim.* 9, [1893] 133—136.)

Modifikation der Schützenbergerschen Methode zur Bestimmung gelösten Sauerstoffes, von Augustus H. Gill. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 601—605.)

Beschreibung eines neuen, für den beabsichtigten Zweck sehr tauglichen Apparates, dessen Einzelheiten in der Figur des Originals zu ersehen sind. *Moraht.*

Über die Schwierigkeit, mit der Wasser seinen gelösten Sauerstoff abgiebt, von Augustus H. Gill. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 6, 606—609.)

Wasser läfst sich 24, bisweilen 48 Stunden lang um 10° über seinen Sättigungspunkt erhitzen, ohne den überschüssig gelösten Sauerstoff völlig zu verlieren. Es ist unmöglich, zwei einander folgende Wasserproben mit genau den

chen Sauerstoffgehalt demselben Hahn zu entnehmen: dies beruht auf Druckerungen im Röhrensystem. *Moraht.*

thoden der Bodenanalyse, von DAVID O'BRIEN. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 541—548.)

Praktische Winke zur Benutzung der Methode von PETER und HILGARD für denanalysen. *Moraht.*

er die Rolle des Sauerstoffes im schmiedbaren Eisen, von M. P. GLADKY. (*Stahl u. Eisen* **12**, 245—247.)

Verfasser nimmt an, dafs die metallischen Beimengungen mit dem Eisen e Legierung eingehen, die sich in der Grundmasse auflöst und somit ganz eren Einflufs auf die Eigenschaften des Eisens ausübt, als die Metalloide. Sauerstoffgehalt des Eisens ruft, wie aus zahlreichen tabellarisch zusammenellten Analysen nachgewiesen wird, ähnliche Erscheinungen hervor, wie ein wefelgehalt, und macht das Metall rotbrüchig.

Vergl. *Mon. scient.* [1892] 755. *Rosenheim.*

r den Sauerstoffgehalt des schmiedbaren Eisens, von A. LEDEBUR. (*Stahl u. Eisen* **12**, 293—296.)

Verfasser wendet sich gegen einige Angaben in der Arbeit von GLADKY gl. voriges Referat) und legt seine eigenen Anschauungen über die Wirkung Sauerstoffgehaltes im Eisen dar. *Rosenheim.*

r die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten, von G. SMETHAM. (*Journ. chem. soc.* **12** [1893] 112—116.)

Kritische Prüfung der Methode von GLASER und zweier Acetatmethoden zur immung von Eisen und Thonerde neben grofsen Mengen von Calciumphosphat. *Rosenheim.*

neuer Prozefs der Manganindustrie in der Technik, von WM. H. GREENE und WM. H. WAHL. (*Journ. Frankl. Inst.* **135**, 218—223.)

Während sich durch Reduktion von Manganoxyd mit Kohle die Verbindung C bildet, werden die Oxyde durch Erhitzen in reduzierenden Gasen auf nahezu lut zu graugrünem Monoxyd. Durch Schmelzen des letzteren unter Kalk Flufsspat in Magnesittiegeln mit granuliertem Aluminium erhält man metallis Mangan von 97% Gehalt. Die Ausbeute ist bisweilen 93%, im Durchitt 87% der Theorie. *Moraht.*

Mineralogie und Krystallographie.

ersuchung des Meteoriten von Cañon Diablo, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **116**, 288—290.)

Der im Meteoreisen von Cañon Diablo eingeschlossene Kohlenstoff bestand h der Extraktion des Eisens mit Salzsäure aus einem Gemisch einer sehr hten Kohle mit einer solchen von streifenförmigem Aussehen und kastanienner Farbe und einer dichteren Kohlenart, welche mit Eisen- und Nickelphid gemischt war. Nach der Behandlung mit kochender Schwefelsäure d Flufssäure blieb ein Rückstand von hohem spezifischen Gewicht, welcher ch mehrfachem Ausziehen mit Kaliumchlorat zwei gelbliche Krystallfragmente terliefs, die vollkommen der „boort" genannten, unregelmäfsig krystallisierenden d darum schwer schleifbaren Diamantenvarietät glichen. Der gröfsere Diamant

hatte eine Ausdehnung von 0.7 : 0.3 mm und war durchsichtig. In einer anderen Probe desselben Meteoriten wurden neben einer krystallinischen, aus Dendriten gebildeten Masse auch einige Fragmente von schwarzen Diamanten angetroffen. Bemerkenswert ist die ziemlich heterogene Zusammensetzung verschiedener analysierter Proben, welche demselben Bruchstück des Meteoriten entnommen worden waren. Die Untersuchung beweist, dafs der durchsichtige Diamant auch auf anderen Planeten heimisch ist. *Rich. Jos. Meyer.*

Über das Meteoreisen von Cañon Diablo, von C. Friedel. (*Compt. rend.* **116**, 290—291.)

Verfasser hat ebenso wie Moissan im Meteoreisen von Cañon Diablo neben der schwarzen Varietät des Diamanten einige durchsichtige Kryställchen — allerdings von kleineren Dimensionen, als die von dem genannten Forscher aufgefundenen — entdeckt. Aufserdem fand sich eine kleine Menge Phosphor und glänzende, silberweifse Blätter eines Eisensubsulfürs der wahrscheinlichen Zusammensetsung Fe_5S, von welcher die Masse durchsetzt war. In der Nachbarschaft des Kohlenstoffgemisches, in welchem auch Graphit konstatiert wurde, befanden sich Knoten von Troilit. Die von Moissan hervorgehobene Heterogenität der Zusammensetzung des Meteoriten wird bestätigt. *Rich. Jos. Meyer.*

Strukturlinien in dem Meteoriten von Winnebago und einigen anderen Meteoriten, von H. A. Newton. (*Compt. rend.* **116**, 337.)

Über die Erzeugung von elektrischen Figuren auf der Oberfläche krystallisierter Körper, von P. Jannetaz. (*Compt. rend.* **116**, 317—319.)

Rich. Jos. Meyer.

Über die mineralogische und chemische Zusammensetzung des Niederländischen Dünensandes, von J. W. Retgers. (*Rec. trav. chim.* 11, 169—258.)

Aus seinen Analysen berechnet Retgers die Zusammensetzung des Dünensandes, wie folgt:

a) Substanzen, welche in verdünnter Salzsäure löslich sind (Karbonate):	**3.13 %**	2.85% $CaCO_3$ 0.05% $MgCO_3$ 0.23% $FeCO_3$
b) Substanzen, welche in verdünnter Salzsäure unlöslich sind (Quarz, Silikate u. s. w.):	**96.87 %**	92.23% SiO_2 1.85% Al_2O_3 1.65% FeO 0.66% CaO 0.28% MgO 0.12% K_2O 0.04% TiO_2 0.03% ZrO_2 0.0066% P_2O_5

Aufserdem enthält der Sand noch Spuren von Borsäure und Fluor. — Noch möge bemerkt sein, dafs Retgers eine mechanische Trennung der Bestandteile des Sandes vornahm, indem er dazu Flüssigkeiten von hohem spezifischen Gewicht benutzte. Als solche verwendete er das geschmolzene Salz $AgNO_3 . TlNO_3$ vom Schmelzpunkt 70 bis 75°, dessen schmelzende Masse das spezifische Gewicht 5.0 besitzt. Indem er durch Hinzufügen einiger Tropfen Wasser sich eine „durchwässerte Schmelze" dieses Salzes verschaffte, konnte das spezifische Gewicht der

lüssigkeit beliebig verändert werden, so dafs mit dem einen Salz alle nötigen ösungen von höherem spezifischen Gewicht leicht zu erhalten sind.

F. W. Schmidt.

undtit, ein neues Mineral von Oruro in Bolivia, von W. C. Brögger. (*Zeitschr. Kryst.* 21, 193—199.)

In den Silbergruben des obigen Ortes findet sich dieses rhombisch holoëdrisch rystallisierende Mineral von der Zusammensetzung: $(Ag_2, Cu_2, Fe)\ S\ Sb_2S_5$.

Hofmann.

Melanostibian, ein neues Mineral von der Manganerzgrube Sjögrufvan, Kirchspiel Grythyttan, Gouvernement Örebro, Schweden, von L. J. Igelström. (*Zeitschr. Kryst.* 21, 246—248.)

Dieses Mineral hat die Zusammensetzung $6(Mn, Fe)O + Sb_2O_3$.

Hofmann.

er die Cirkularpolarisation des Lichtes in den Krystallen des wasserfreien Kaliumlithiumsulfats, von G. Wulff. (*Zeitschr. Kryst.* 21, 255—256.)

Hofmann.

.träge zur Kenntnis der Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid, von J. L. C. Schröder van der Kolk. (*Zeitschr. physik. Chem.* 11, 167—173.)

Verfasser hält es für wahrscheinlich, dafs NH_4Cl und $Fe_2Cl_6.8(?)H_2O$ eine a orphe Mischung eingehen.

Hofmann.

Bücherschau.

eln zur qualitativen chemischen Analyse, von Dr. W. Hampe, Professor der Chemie an der königlichen Bergakademie zu Klausthal. Dritte verbesserte und vermehrte Auflage. Verlag der Grosseschen Buchhandlung. Klausthal. 1893.

Die Hampeschen Tafeln zur qualitativen Analyse liegen in der dritten Auf- vor und bieten auch in der jetzigen Form ohne Zweifel einen zuverlässigen rer bei qualitativer Analyse. Was die Auswahl der in jenen Tafeln berücktigten Basen und Säuren anbetrifft, so glaubt Referent, dafs eine geringe schränkung des Stoffes — beispielsweise könnten auf Tafel II einige der nischen Säuren fortfallen — der Handlichkeit der Tafeln zu gute kommen de. Für eingehende Untersuchungen bedient man sich ja doch ausführlicherer ytischer Lehrbücher. Referent glaubt, auf diesen Punkt hinweisen zu dürfen, die einzelnen Tafeln jenes Büchleins nach Entfaltung der ganzen Blätter n aufserordentlich grofsen Flächenraum einnehmen, was der Benutzung jenes rkes auf den in vielen Laboratorien nicht umfangreichen Praktikantenplätzen ht förderlich erscheint. Etwas kompendiöser hätten sich jedoch auch die vorlenden Tafeln in einem Büchlein zusammenfassen lassen können, wenn man — aufgeschlagenem Buche — die linke Blattfläche des Buches nicht unbenutzt lassen und die Tafeln nicht stets mit dem linken Rand, sondern um Buchesseite rechts vom linken Tafelrand zusammengeheftet hätte.

Krüfs.

as Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie, von Dr. A. Tschirch, o.ö. Professor der Pharmakognosie, Pharmazie und gerichtlichen Chemie an der Universität Bern. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1893. Preis Mk. 4.

Das vorliegende kleine Werk bietet einen **vorzüglichen Überblick über das** so weitverbreitete Vorkommen des Kupfers in **der Natur, im besonderen in** Nahrungs- und Genufsmitteln. Bei der seit einiger Zeit vorkommenden „**Kupferung**" von Genufsmitteln sind derartige kritische und experimentelle Studien, wie die vorliegenden, von besonderem Interesse. ***Krüfs.***

Berichtigung.

Setze in *dieser Zeitschr.* **8**, 441, 4. Zeile von unten, anstatt: *Pr*[illegible] *Amer. Acad.* **16**, 258 — „*Amer. Acad. Proc* **28**, 1"; ferner in **8**, **448**, Zeile [illegible] anstatt 0.01 mg — „0.005 mg" und in **8**, 449, Zeile 1, anstatt 0.02 mg [illegible] „0.005 mg". Lies in *dieser Zeitschr* **8**, 460, Anmerkung erste Zeile, anstatt [illegible] anlafste" — „erinnert an" und auf pag. 468, Band **8**, Tabelle, Spalte X, Zei[illegible] anstatt 4.38625 die Zahl „4.38635".

lhernde Bestimmung des Äquivalentes seltener Erden durch Titration.

Von

Gerhard Krüss und Anton Loose.

Bei Untersuchungen über die Erden der Ytter- und Cer-Gruppe en die Äquivalentbestimmungen in den letzten Jahren im hiesigen ratorium stets durch Überführung von Erde in Sulfat auf :htsanalytischem Wege ausgeführt.[1] Da jene Arbeiten die hführung von vielen Hunderten derartiger Analysen notwendig ten, so empfand man das Zeitraubende jener gewichtsanalytischen ationen.

Es wurden deshalb verschiedenste Versuche angestellt, um das valent von Erden in schneller und bequemer Weise auf mafs- tischem Wege zu bestimmen.

Am günstigsten bewährte sich eine „Fällungsmethode", und bedienten wir uns einer $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure als Fällungs- l, da die Ytter- und Cerit-Erden neutrale, in Wasser und in nnten Säuren schwerlösliche Oxalate liefern sollen.

Zur Ausführung der ersten Versuche wurde eine Yttererde nach gewichtsanalytischer Bestimmung = 95.8), welche zuvor gereinigt und schliefslich aus Oxalat durch Verglühen gewonnen in Salzsäure gelöst und die nach Abdampfen der überschüssigen iure nur mehr sehr schwach saure Lösung zum Liter verdünnt. ehaltsbestimmung einer herausgenommenen Probe durch Fällung .mmoniak ergab für 10 ccm : 0.09075 g Erde.

$$1 \text{ ccm Erdlösung} = 0.009075 \text{ g } R_2O_3.$$

Mit dieser Lösung wurden Versuche in der Art angestellt, dafs e 20 ccm der Erdlösung in ein Becherglas gab und die Oxal- vorsichtig zufliefsen liefs, bis nach dem durch Erwärmen auf Wasserbade bewirkten Absitzen des Niederschlages keine neue

[1] Vergl. die Arbeiten von G. Krüss und K. Hoffmann und G. Krüss in *Zeitschr.* **3**, 44—59, **3**, 60—62, **3**, 89—91, **3**, 92--107, **3**, 108—114, —369, **3**, 407—414, **4**, 27—43.

Fällung mehr zu beobachten war — ein Verfahren, welches vollkommen analog dem bei der GAY-LUSSACschen Silberbestimmung gebräuchlichen ist.

Die Resultate waren folgende:

Auf 20 ccm der Erdlösung, enthaltend 0.1815 g Erde, waren erforderlich:

43 ccm $^1/_{10}$ Oxalsäure	44 ccm $^1/_{10}$ Oxalsäure
41.7 " "	42.7 " "
45 " "	45.5 " "
44.3 " "	41.6 " "
43 " "	44 " "

Eine genaue Übereinstimmung konnte auf diesem Wege auch bei sorgfältigster Beobachtung also nicht erzielt werden.

Es wurde deshalb zu einem fast bequemeren Wege gegriffen, indem wir sogleich überschüssige Oxalsäure zur Erdlösung hinzufügten, die Oxalate abfiltrierten und die überschüssige Oxalsäure im Filtrate durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmten.

Um sicher zu sein, dafs nicht gelöstes Oxalat ein Plus an Oxalsäure im Filtrate bei der Titration mit Permanganat veranlassen würde, verglühten wir die Oxalate nach dem Filtrieren und Waschen in einer Reihe von Fällen und brachten die Erden zur Wägung. Es zeigte sich, abgesehen von unvermeidlichen, geringen Verlusten, nie eine wesentliche Abnahme im Gewicht der eingewogenen Erde, weshalb wesentliche Beeinflussung der Titration durch Löslichkeit von Erdoxalat nicht anzunehmen ist.

Derartige Titrierversuche mit Oxalsäure und Permanganat zeigten nun, dafs von der oben beschriebenen Yttererdelösung

20 ccm	10 ccm
44.6 ccm $^1/_{10}$ Oxalsäure	22.2 ccm $^1/_{10}$ Oxalsäure
44.8 " "	22.3 " "
44.7 " "	22.3 " "
44.6 " "	22.3 " "
44.8 " "	22.4 " "
44.7 " "	im Mittel also 22.3 ccm
44.6 " "	
im Mittel also 44.7 ccm	

zur Fällung erforderten.

Aus den Ergebnissen beider Versuchsreihen folgt, dafs 44.65 ccm $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure, oder 0.2009 g, sich mit 0.1815 g Erde banden, wonach sich unter Annahme der Formel $Yt_2(C_2O_4)_3$ ein $Yt^{III} = 97.8$ ergiebt. Die Bestimmung des Atomgewichtes für R^{III} an dem vor-

genden Materiale hatte durch Wägung der Erde und des da
-gestellten Sulfates zu dem Werte $Yt^{III} = 95.8$ geführt.

Nachdem nun in diesem Falle also eine annähernde Ül
ıstimmung erzielt war, erschien es nötig, die Tauglichkeit ı
ıimetrischen Bestimmungsmethode auch an anderen Materialen
proben. In der folgenden Tabelle ist eine Anzahl von Versuch
fgeführt, die mit verschiedenartig zusammengesetzten Erdeı
ıterialien vorgenommen wurden.

erwendetes Material	Erde in Grammen	Oxalsäure in Grammen	Gefundenes R^{III} durch Analyse	
			des Oxalates (Titration)	des Sulfates (Gewichtsanalyse)
ym, sehr rein......	0.1976	0.1504	153.3	145.3
....	0.1112	0.0846	153.4	145.3
....	0.1742	0.13365	151.8	145
....	0.1591	0.126	146.4	138.3
ium	0.0384	0.0342	127.5	119.5
....	0.4084	0.4666	94.2	92
....	0.1075	0.09675	126.0	118.4
....	0.3662	0.3852	104.1	97.1
....	0 2956	0.2972	110.2	102.5
ium	0.1747	0.1225	168.3	157.5
ium	0.1608	0.10818	176.4	165.5
, ...	0.3354	0.2367	167.1	158.5
m	0.1380	0.09135	179.7	168.5
....	0.234	0.15705	177.0	163.4
(ytterbiumhaltig)	0.0615	0.0393	187.2	166.7
bium	0.0504	0.0288	212.2	173
....	0.369	0.22275	199.5	169.3

Wir sehen, dafs in dieser Zusammenstellung nur der für das
iv reinste Yttriummaterial gefundene Wert dem wirklichen, mittelst
Sulfatmethode gefundenen Atomgewichte desselben annähernd
-icht, während die übrigen Ergebnisse noch bedeutendere Ab-
ıngen aufweisen. Dies ist um so auffallender, als die bisherigen
en über die Oxalate der seltenen Erden neutrale Salze ver-
n.

ch obigen Resultaten erscheinen die durch Titration er-
ı Werte sämtlich zu hoch; es mufs daher mehr Erde, als
'ung eines neutralen Oxalates erforderlich ist, mit der je-
Menge Oxalsäure verbunden gewesen sein. Hiernach liegen
' schwach basische Verbindungen vor.

Betrachten wir das in obiger Tabelle zuerst aufgeführte Did
material, so beträgt das Äquivalent nach der titrimetrischen
stimmung: Di = 51.1 (entsprechend R^{III} = 153.3), statt 48.4 o
R^{III} = 145.3; es zeigt sich in den Äquivalenten in diesem Falle
ein Unterschied von fast 3 Einheiten.

Multiplizieren wir den Wert 51 mit 16, so erhalten wir
Produkt, das im ganzen ungefähr 17 Äquivalente repräsenti
woraus folgern würde, dafs sich unter diesen Versuchsbedingun
ein Oxalat, welches 17 Äquivalente des seltenen Erdmetalls
16 Oxalsäure-Äquivalente enthält, bilden würde. Berechnet
unter Annahme der Bildung eines derartigen basischen Oxalates
Ergebnisse obiger Titrationen durch Multiplikation der gefunde
R^{III}-Werte mit $^{16}/_{17}$, so resultieren folgende Zahlen:

Verwendetes Material	Atomgewicht nach der Bestimmung als Sulfat auf gewichtsanalytischem Wege	Atomgewicht durch Berechnung nach den auf titrimetrischem Wege gefundenen Daten
Didym, sehr rein	145.3	144.3
"	145.3	144.4
"	145	142.8
"	138.3	137.8
Yttrium	119.5	120.0
"	92	88.7
"	118.4	118.5
"	97.1	98.0
"	102.5	103.7
Terbium	157.5	158.4
Holmium	165.5	166.0
"	158.5	157.2
Erbium	168.5	169.1
"	163.4	166.6
" ytterbiumhaltig	166.7	176.2
Ytterbium	173	199.7
"	169.3	187.8

Es ist deutlich zu erkennen, dafs die Cer- und Yttererden
allgemeinen sich ungefähr dem oben aufgestellten Verhältnis füge
Es ist das Verhältnis 17:16 annähernd gleich 1:1, weshalb d
Auffassung der Oxalate jener seltenen Erden als neutrale Sal
erklärlich ist. Auch ist darauf hinzuweisen, dafs jene Oxalate v
anderen Autoren früher zumeist in der Art analysiert wurden, d
man in einer gewissen Menge Substanz lediglich das Gewicht

ithaltenen Erde, sowie des Krystallwassers ermittelte und keine erbrennungen ausführte. Die Bestimmung des Krystallwassers ist ier sehr erschwert, weil nach sämtlichen Angaben die letzten Reste esselben erst entweichen, wenn bereits eine Zersetzung der Oxal-ure erfolgt. Auch durch diese analytische Schwierigkeit ist man sher vielleicht in manchen Fällen zu nicht ganz richtigen Formeln r die Zusammensetzung der Oxalate gelangt.

Abweichungen von der Zusammensetzung eines $^{17}/_{16}$ basischen rdoxalates lassen nach obigen Bestimmungen vor allem die Oxalate s reineren Yttriummateriales ($R^{III} = 92$), sowie des Ytterbiums kennen. Ist die Yttererde rein, so scheint sich die Zusammen-zung des Oxalates derjenigen eines neutralen Salzes zu nähern; dererseits scheint die Ytterbinerde ein noch basischeres Oxalat die anderen Erden zu bilden, weshalb die durch Titration für erbium gefundenen Werte beträchtlich zu hoch sind.

Nähere Untersuchungen über die Zusammensetzung der Oxalate seltenen Erden sollen im hiesigen Laboratorium durchgeführt -den.

Wenn obige titrimetrische Bestimmung der Äquivalente von er- u. s. w. Erden auch durchaus nicht Anspruch machen darf, gewichtsanalytische Äquivalentbestimmung der Erden zu ersetzen, gelangt man auf diesem Wege doch schnell zu annähernd genauen sultaten, zumal wenn man die Bildung basischer Salze, wie oben chehen, berücksichtigt.

Die Äquivalentbestimmungen werden beim Arbeiten mit seltenen len ja zumeist nur zur Orientierung über das Material vor-ommen. Handelt es sich beispielsweise darum, rasch zu erfahren, in einer Reihe von Fraktionen die Atomgewichte steigen, fallen r konstant bleiben, so ist hierzu die vorliegende Titrationsmethode zugsweise geeignet, wovon die Verfasser sich durch eigene Proben rzeugten. Für genaue Bestimmungen wird man, nachdem man sich ch Titrationen qualitativ über die Erden orientiert hat, auf die ktere, gewichtsanalytische Methode zurückgreifen.

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs es zur erfolgreichen Durch-hrung der Titrationen nach obiger Methode zu empfehlen ist, die icht zu stark saure Erdlösung mit einem möglichst geringen Überschufs von $^{1}/_{10}$ Normaloxalsäure, welcher mit Kaliumpermanganat urücktitriert wird, zu versetzen.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

(Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1893.)

Über einige neue Alkaliborate.

Von

ANTON REISCHLE.[1]

In der Natur tritt, wie bei den Silikaten, so auch bei den Boraten, die Neigung zur Bildung gröfserer Molekularkomplexe hervor; erinnert sei an die Zusammensetzung des Hydroboracits, an diejenige des Bornatrocalcits, sowie des Franklandits. Gerade diese Fähigkeit der Borsäure, komplizierte Verbindungen zu bilden, erschwert das Studium der Borate, und so ist es nicht leicht, einen klaren Blick über die verschiedenen Klassen von Boraten zu gewinnen. Verfasser kam deshalb gerne der Aufforderung von Herrn Prof. Dr. G. KRÜSS nach, einige Studien in dieser Richtung zu unternehmen.

LE CHATELLIER[2] vermutet, dafs sehr viele der beschriebenen Borate entweder Mischungen sind, oder dafs bei den Analysen begangene Irrtümer zur Aufstellung von zum Teil komplizierten Formeln geführt haben. Als Hauptirrtum bezeichnet LE CHATELLIER die Aufserachtlassung des Konstitutionswassers bei Aufstellung der Formeln für die untersuchten Borate; er behauptet, dafs alle wasserhaltigen, sauren Borate Wasser enthalten, welches nicht bei 100° und manchmal auch nicht bei 150° weggeht. Letzteres Wasser dürfte nicht als Krystallwasser betrachtet, sondern müfste als Konstitutions-, oder basisches Wasser zur Aufstellung der Formel benutzt werden. Bei seinen Untersuchungen griff LE CHATELLIER auf die interessanten Arbeiten von EBELMEN[3] zurück.

Dieser Forscher nahm in den Öfen der Porzellanfabrik von Sèvres Versuche über die Herstellung krystallisierter Mineralien vor. Hierbei schmolz EBELMEN Magnesia mit überschüssiger Borsäure zu einer glasigen Masse zusammen. Diese Masse wurde dann auf einem Platinbleche lange Zeit der Hitze eines Porzellanofens

---

[1] Auszug aus der Inaugural-Dissertation: *Untersuchungen über neue Alkaliborate und über die quantitative Bestimmuag der Borsäure* von A. C. REISCHLE. München 1892.

[2] *Compt. rend.* 1034 (1891). — [3] *Ann. Chim Phys.* **33**, 34.

gesetzt. Die überschüssige Borsäure verflüchtigte sich, und bei gsamem Erkalten bildeten sich strahlige Krystalle von Perlmutterız, welche nach der Analyse der Formel $B_2O_3.3MgO$ entsprechend ammengesetzt waren. EBELMEN nannte diese Verbindung eine ibasische und unternahm Versuche zur Herstellung von zweiischen Boraten, welche jedoch nicht mehr vollendet wurden. serdem liegen Angaben über weit basischere Borate, wie beispielsse über ein $B_2O_3.3Al_2O_3$ von EBELMEN vor.

LE CHATELLIER untersuchte die Angaben EBELMENS, ging jedoch anderem Wege zur Herstellung krystallisierter Borate vor. — schmolz eine Mischung von 1 Teil Borsäure mit 2.5 Teilen gnesia; hierbei bildeten sich zweierlei Körper von verschiedener stallform, welche durch Methyljodid voneinander getrennt wurden. eine Salz erwies sich auch nach LE CHATELLIER als ein dreisches Salz im EBELMENschen Sinne, und so beginnt die CHATELLIERsche Einteilung der borsauren Salze mit der

ersten Klasse wasserfreier Borate von der Zusammensetzung $_3.3R^{II}O$. Es gelang jedoch auch LE CHATELLIER nicht, von eren Elementen, als vom Magnesium, ein derartiges Borat in :lich reinem Zustande zu erhalten.

Als zweite Klasse bezeichnet LE CHATELLIER die Borate von Zusammensetzung „$B_2O_3.2R^{II}O$". Bei Untersuchung des LMENschen Materiales glaubte LE CHATELLIER anfangs, dieser e die Formel „$B_2O_3.1.5R^{II}O$" zuschreiben zu müssen. Eine ıue mikroskopische Untersuchung zeigte jedoch, dafs die Krystalltchen von einer sehr feinen, durchsichtigen Schicht glasiger Bore umgeben waren, trotzdem gerade diese Borate in aufserntlich schönen Lamellen krystallisiert erschienen. So konstatierte CHATELLIER, dafs man beispielsweise EBELMENS Zinkborat mit schwankendem Borsäuregehalt herstellen kann, ohne dafs die ıtalle für das unbewaffnete Auge irgend welchen Unterschied eisen.

Nach Schmelzen einer Mischung von 3.5 Theilen Magnesia auf heil Borsäure gelang es LE CHATELLIER, das gebildete dreische Borat von dem zweibasischen zu trennen; letzteres besafs er That die Zusammensetzung „$B_2O_3.2MgO$". — Hierher gehören von MALLARD[1] erwähnten isomorphen Borate der Magnesiape.

Als dritte Serie bezeichnet LE CHATELLIER Borate von der ımmensetzung „$B_2O_3.1,5R^{II}O$"; dargestellt wurde ein Zinkborat,

entsprechend dieser Formel. Dasselbe krystallisiert in schönen rhombischen Dodekaëdern und ist sehr leicht abzuscheiden, da es das einzige Borglas dieses Elementes ist, welches von Säuren nicht angegriffen wird.

Zur vierten Gruppe rechnet LE CHATELLIER die Borate von der Zusammensetzung „$B_2O_3 . R^{II}O$". — Schon DITTE[1] hatte ein Kalkborat dargestellt, dem diese Formel zukommt, und auch LE CHATELLIER gelang es, diese Verbindung ganz rein zu isolieren.

Schliefslich behauptet LE CHATELLIER, dafs auf trockenem Wege keine reinen, wasserfreien Borate hergestellt werden können, welche mehr als ein Äquivalent Säure auf ein Äquivalent Base enthalten.

Hiergegen sprechen die Resultate eingehender Versuche von DITTE, welcher auf trockenem Wege die schön krystallisierenden Borate:

$CaO . B_2O_3$	$SrO . B_2O_3$
$2CaO . 3B_2O_3$	$2SrO . 3B_2O_3$
	$SrO . 2B_2O_3$

erhielt. Die Zusammensetzung dieser Salze bestätigt in der That nicht die Richtigkeit der LE CHATELLIERschen Ansicht.

Während durch obiges versucht ist, einen Überblick über die Zusammensetzung der wasserfreien Borate zu gewinnen, haben DITTE und vor allem WURTZ[2] es unternommen, die wasserhaltigen Salze zu klassifizieren. Diese Autoren sind, wie auch LE CHATELLIER, der Ansicht, dafs das über 105° fortgehende Wasser zur Konstitution des Moleküls gehört, und teilen hiernach die wasserhaltigen Borate in die 6 Klassen: Ortho-, Meta-, Tetra-, Penta-, Hexa- und Oktoborate ein.

Es liegen also verschiedene Versuche vor, die wasserfreien, wie die wasserhaltigen Borate in übersichtlicher Weise zusammenzufassen. Obige Klassifizierungen scheinen jedoch noch nicht allen Anforderungen zu entsprechen, wie zum Teil auch aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Im allgemeinen läfst sich erwarten, dafs die Salze einer schwachen Säure, wie diejenigen der Borsäure, mit den stärksten Basen verhältnismäfsig am besten definirbar sind. Es wurde deshalb ein eingehenderes Studium der Alkaliborate unternommen, um

[1] DITTE *Compt. rend.* **77**, 788. — [2] *Dict. de Chimie* **1**, **366**.

allem neben den Lithiumboraten die Verbindungen der elektro- ivsten Elemente, des Rubidiums und des Cäsiums, mit der äure genauer kennen zu lernen; hierüber lagen bis jetzt nur ge und mangelhafte Mitteilungen vor.

Über Lithiumborate.

Bloxam[1] teilte mit, dafs beim Glühen von 1 Mol. Borsäure 3—5 Mol. kohlensaurem Lithium zumeist $2^1/_2$ Mol. Kohlensäure 'eichen. — Ferner haben Gmelin[2], Arfverdson[3] und Filsinger[4] ucht, durch wässerige Borsäure oder auch auf trockenem Wege iumkarbonat zu zersetzen. In einigen Fällen wurden Krystalle, nderen Fällen ein durchsichtiger Gummi erhalten, welchem die n Autoren die Zusammensetzung $Li_2O . 2B_2O_3$, Filsinger dagegen Formel $Li_2O . 4B_2O_3 . 24H_2O$ zuschreiben.

Man scheint nach den vorliegenden Versuchen leicht gummi- ;e Massen zu erhalten, und wohl wahrscheinlich dann, wenn man t Borsäure im Überschufs verwendet. Vielleicht beruht dieses Bildung von schlecht definierbaren basischen Salzen. Sicherlich nit einiger Berechtigung das Kapitel über die Verbindungen der säure mit Lithiumoxyd im Handbuche von Gmelin-Kraut als gelhaft bekannt durch kleineren Druck bezeichnet.

Darstellung von wasserhaltigem, krystallisiertem Lithiumborat.

Wie Gmelin, Arfverdson und Filsinger liefs ich zunächst säure auf Lithiumkarbonat einwirken, gewann jedoch Borate, die s beträchtliche Mengen von Karbonat enthielten. Es wurde alb versucht, Borsäure direkt auf Lithiumoxyd einwirken zu lassen, ei zu berücksichtigen war, dafs das Lithiumoxyd vollständig ensäurefrei sein mufste. Ein derartiges Präparat war nicht durch ches Glühen von Lithiumnitrat herzustellen; es wurde deshalb Darstellung desselben durch starkes Schmelzen von Nitrat in m mit durchbohrtem Deckel versehenen Kupfertiegel im Wasser- strome vorgenommen.

Das auf diesem Wege erhaltene Lithiumoxyd war völlig rein wurde sofort mit ausgekochtem Wasser in einer geschlossenen

[1] *Chem. Soc. Qu. J.* **12**, 177. — [2] Gmelin-Kraut, *Anorgan. Chemie.* **2**, 87.
[3] Arfverdson, ibidem **2**, 344.
[4] *Bull. soc. chim.* **26**, 135. Fittica, *Jahresber.* (1876) 225.

zur Lösung gebracht; zugleich war eine Lösung umkrystalli-
Borsäure von bekanntem Gehalt bereitet. Es wurden nun
Benutzung dieser Lösungen:

3 Mol. Lithiumoxyd mit 1 Mol. Borsäure,
2 " " " 1 " "
1 " " " 1 " "

ammengebracht und im Vacuum-Exsiccator der Krystallisation
erlassen.

Aus allen drei verschiedenen Mischungen wurde in allen Fällen
in und dasselbe schön krystallisierte Lithiumborat erhalten. Die
m Folgenden angeführten Analysen wurden mit Salzen derartig ver-
schiedener Herkunft ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die schön
ausgebildeten Krystalle mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und
vor der Bestimmung zwischen Fliefspapier sorgfältig getrocknet.

Da das Lithium nicht exakt als **Sulfat** bestimmbar, infolge
dessen die Verflüchtigung des Bor als Borammoniumfluorid[1] und darauf
folgende Abtreibung mit Schwefelsäure nicht mit Erfolg durchführbar
ist, so beschränkte man sich hier darauf, in möglichst sorgfältiger
Weise die Wasser- und Lithiumbestimmungen durchzuführen und
die Borsäuremenge aus der Differenz zu berechnen. Die Bestimmung
des Wassergehaltes wurde in einem Verbrennungsrohre ausgeführt.
Um zu vermeiden, dafs allenfalls bei höherer Temperatur sich ver-
flüchtigende Borsäure im vorgelegten Chlorcalciumrohre mit zur
Wägung gelangt, wurde zwischen Substanz und Chlorcalciumrohr eine
gröfsere Menge von glühendem, trockenem Atzkalk eingeschaltet und
dann durch einen trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom alles Wasser
übergeführt.

Die Analysen ergaben folgende übereinstimmende Resultate:

Angewandte Salzmenge	Gefundenes Wasser	Prozentgehalt des Borates an H_2O
1.2460	0.9248	74.21
0.9365	0.6948	74.19
1.1172	0.8290	74.23
0.8641	0.6412	74.20

Im Mittel 74.21 % H_2O.

[1] Vergleiche: Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung d[er Bor]säure von A. C. Reischle, mitgeteilt von Gerhard Krüss, *diese Zeitschr.*

Da bei den Wasserbestimmungen das Salz sich im Porzellaniffchen sehr stark aufbläht und nicht quantitativ in demselben rückbleibt, so wurde die Bestimmung des Lithiumgehaltes stets in ier besonderen Portion als Phosphat in gewöhnlicher Weise vornommen:

Angewandte Gramme des Borates	Gefundene Gramme Li_3PO_4	Berechnete Gramme Li_2O	Prozentgehalt des Borates an Li_2O
0.7264	0.1443	0.0560	7.71
0.6860	0.1359	0.0527	7.68
0.8043	0.1622	0.0629	7.82
0.5988	0.1177	0.0457	7.63
0.8694	0.1573	0.0610	7.02

Im Mittel 7.57 % Li_2O.

Für die Borsäure berechnet sich hiernach ein Gehalt von 100 — (74.21 + 7.57) 3.22 % und es verhalten sich:

$$Li_2O : B_2O_3 : H_2O = \frac{7.57}{30} : \frac{18.22}{70} : \frac{74.21}{18} = 1 : 1.03 : 16.20.$$

Die Formel des krystallisierten Lithiumborates ist demnach $O . B_2O_3 . 16H_2O$:

	Mol. Gewicht	Berechnete Prozente	Gefundene Prozente
Li_2O	30	7.73	7.57
B_2O_3	70	18.04	18.22
$16H_2O$	288	74.23	74.21

Bei Aufserachtlassung des Wassergehaltes wäre nach diesen gebnissen das untersuchte Salz als ein Metaborat $(BO_2)_2Li_2$, oder BO_2, aufzufassen. Angeregt durch die oben erwähnten Arbeiten : CHATELIERS wurde jedoch eine genauere Untersuchung des assergehaltes im vorliegenden Borate ausgeführt. Es zeigte sich, fs das Salz, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, nur H_2O verlor und erst bei einer 160° übersteigenden Temperatur e weiteren 2 Mol. Wasser abgab.

Dieses letztere Wasser ist daher in der That fester gebunden ıd darf vielleicht als basisches Wasser aufgefafst werden. Hiernach ürde das dargestellte Lithiumborat sich in die Klasse der Orthoorate (siehe oben) einreihen lassen mit der Formel:

$$B_2O_3 . Li_2O . 2H_2O + 14H_2O = BO_3LiH_2 + 7H_2O$$
$$\text{oder} = (BO_3)_2Li_2H_4 + 14H_2O,$$

Liefert doch auch die in wässeriger Lösung verhältnismäfsig schwache Phosphorsäure mit den Alkalien Phosphate, welche noch durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthalten.

Über die Krystallform dieses Lithiumborates verdanke ich der Güte des Herrn Dr. W. Muthmann, welcher die Messungen der Krystalle im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Dr. P. Groth ausführte, folgende Mitteilung:

„Kryrtallsystem hexagonal. Dünne Tafeln nach der Basis o P.; aufserdem treten auf das Prisma ∞ P und klein und schlecht ausgebildet die Flächen der Pyramide erster Ordnung P. Die letzteren geben keine genügend guten Reflexe an Goniometer, so dafs das Axenverhältnis nicht bestimmt werden konnte. Durch die Basis sieht man im Polarisationsinstrumente das einaxige Kreuz; schwache, positive Doppelbrechung.“

2. Darstellung von wasserfreiem Lithiumborat.

Die meisten der künstlich dargestellten Borate zeichnen sich durch aufserordentlich grofsen Wassergehalt aus. Erhitzt man dieselben, so kann man zu wasserfreien Salzen, eventuell zu Metaboraten gelangen. Es sollte versucht werden, bei niederer Temperatur wasserfreies Borat herzustellen, indem man möglichst unter Ausschlufs von Wasser arbeitete. Hierzu bot die Löslichkeit der Lithiumverbindungen in Alkohol den geeigneten Weg dar. Auch war nicht ausgeschlossen, dafs sich auf diesem Wege vielleicht wasserfreies Orthoborat darstellen liefse.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst versucht, eine Lösung reiner, trockener Borsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischer Chlorlithiumlösung zu fällen, jedoch ohne Erfolg, da, wie es scheint, die entstehende Salzsäure Lithiumborat in Lösung hält.

Deshalb trug man zu einem weiteren Versuche metallisches Lithium in absoluten Alkohol ein und versetzte die Lösung von Lithiumalkoholat mit alkoholischer Borsäure. In der That fiel sofort ein borsaures Lithium nieder.

Es wurden deshalb gröfsere Mengen von Lithiummetall durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorlithium dargestellt, wobei es sich empfiehlt, sobald die Metallkügelchen eine bestimmte Gröfse erreicht haben, möglichst schnell abzukühlen. Das Metall wurde vom umgebenden Chlorlithium mechanisch getrennt und möglichst schnell in absolutem Alkohol zur Auflösung gebracht. Aus dieser Lösung war dann durch alkoholische Borsäurelösung sofort wasserfreies Lithium-

borat als weifser, krystallinischer Niederschlag fällbar; derselbe wurde mit absolutem Alkohol bis zur Entfernung aller freien Borsäure gewaschen. Hierauf liefs man das Präparat, um mechanisch anhaftenden Alkohol zu entfernen, im Vacum-Exsiccator über Schwefelsäure etwa eine Woche liegen, brachte es wiederholt zur Wägung, bis nach 20stündigem Liegen Gewichtskonstanz festgestellt war. Trotzdem das Borat nun vollständig trocken und äufserlich alkoholfrei war, liefsen sich qualitativ in demselben durch die Jodoformreaktion noch beträchtliche Mengen von Alkohol nachweisen, so dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs dieses aus alkoholischer Lithiumlösung erhaltene Borat Krystallalkohol enthält. Letzterer wurde zur Analyse des Borates durch vorsichtiges Erwärmen bis zur abermaligen Gewichtskonstanz vollständig entfernt und bei der Untersuchung des wasser- und alkoholfreien Lithiumborates gefunden:

Abgewogene Gramme Substanz	Gewogene Gramme Li_3PO_4	Gefundene Gramme Li_2O	Gefundene Prozente Li_2O
0.4816	0.3722	0.1444	29.98
0.3924	0.3034	0.1177	29.99
0.5102	0.3940	0.1528	29.94
		Mittel	= 29.97 % Li_2O
		Differenz	= 70.03 % B_2O_3,

wonach sich verhalten:

$$Li_2O : B_2O_3 = \frac{29.97}{30} : \frac{70.03}{70} = 0.999 : 1.000.$$

Es besitzt demnach das unter Ausschlufs von Wasser dargestellte, bei niederer Temperatur aus alkoholischen Lösungen erhaltene Borat die Zusammensetzung $Li_2O.B_2O_3$, oder $LiBO_2$, und ist ein Metaborat, das bisher noch nicht erhalten wurde.

Über Rubidiumborate.

Rubidiumborate sind, wie wohl vorauszusehen, beständiger, als entsprechende Lithiumverbindungen, da wir im Rb_2O eine stärkere Base vor uns haben. So wurde auch von Reisig[1] durch Auflösen von Rubidiumkarbonat in Borsäure ein krystallisiertes $Rb_2O.2B_2O_3.6H_2O$ erhalten. Die Existenz dieses Salzes wurde durch den folgenden Versuch bestätigt. Man erhielt es in kleinen, prismatischen Krystallen beim

[1] *Ann. Pharm.* **127**, 33.

Eindunsten von Rubidiumlauge mit überschüssiger, wässeriger Borsäure. Da von REISIG nur eine Bestimmung dieses Borates vorliegt, so sei die Zusammensetzung des erhaltenen Präparates mitgeteilt:

	Mol.-Gewicht	Berechnete Prozente	Gefundene Prozente
Rb_2O	186	42.85	42.78
B_2O_3	140	32.26	32.53
$6H_2O$	108	24.89	24.69

Das Rubidium ist sehr wohl als Sulfat bestimmbar, und so wurden die Borsäuremengen durch Abrauchen mit Fluorammonium und Schwefelsäure[1] bestimmt.

Ein wasserfreies Rubidiumborat erhielt ich durch Auflösen von Rubidiumoxyd, das nach spektralanalytischer Untersuchung rein war, in Alkohol und Versetzen dieser Lösung mit überschüssiger alkoholischer Borsäure. Es entsteht hierbei sofort ein feiner, krystallinischer Niederschlag, den man mit Alkohol gut auswusch, bis die Waschflüssigkeit keine Borsäure mehr enthielt. Das erhaltene Präparat wurde analog dem beschriebenen Lithiummetaborat vollständig von mechanisch anhaftendem Alkohol befreit, enthielt dann jedoch noch Krystallalkohol und wurde nach dessen Entfernung zur Rubidium- und Borsäurebestimmung verwendet:

Angewandte Gramme Rubidiumborat	Gefundene Gramme Rb_2SO_4	Hieraus berechnet Gramme Rb_2O	Gehalt des Borates an Rb_2O in 100 Teilen
0.4716	0.3858	0.2682	56.87
0.5028	0.4101	0.2868	57.04
0.4236	0.3446	0.2410	56.95

Im Mittel 56.94 % Rb_2O.

Zur Kontrolle wurden auch zwei Rubidiumbestimmungen mittelst Platinchlorid ausgeführt; dieselben zeigten sehr gute Übereinstimmung mit obigen Analysen.

Gewogene Gramme Borat	Gefundene Gramme $PtRb_2Cl_6$	Berechnete Gramme Rb_2O	Prozentgehalt des Salzes an Rb_2O
0.4312	0.7625	0.2458	57.00
0.4620	0.8161	0.2631	56.96

Als Mittel der nach beiden Methoden erhaltenen Werte ergiebt sich die Zusammensetzung dieses Rubidiumborates:

	Gefundene Prozente	Für $Rb_2O . 2B_2O_3$ berechnete Prozente
Rb_2O	56.96	57.06
B_2O_3	43.04	42.94

[1] Vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 115.

ährend aus wässeriger Lösung $Rb_2O . 2B_2O_3 . 6H_2O$ erhalten kann man bei gewöhnlicher Temperatur aus alkoholischer also direkt das wasserfreie Rubidiumtetraborat $Rb_2B_4O_7$ en.

Über Cäsiumborate.

ısiumborate sind bisher noch nicht erhalten worden. Aufser Kostbarkeit des Materiales mag der Grund hierfür vor allem arin liegen, dafs die Verbindungen des Cäsiumoxyds mit der re, wie Verfasser beobachtete, im allgemeinen sehr löslich So wurde beispielsweise Cäsiumlauge mit überschüssiger ger Borsäure im Vacuum über Phosphorpentoxyd aufser-ich weit eingedunstet; es konnten jedoch stets nur unan-he, leichtlösliche, krystallinische Ausscheidungen erhalten , welche Gemische von Cäsiumborat und freier Borsäure Bei weiteren Versuchen wurde deshalb Cäsiumoxyd in em Alkohol gelöst und diese Lösung, wie bei der Darstellung $_2B_4O_7$, mit alkoholischer Borsäure versetzt. Da Cäsium-auch in Alkohol nicht so unlöslich sind, wie die Lithium-ıbidiumverbindungen, so wird nicht sofort ein Niederschlag .[1] Jedoch konnte durch geringes Eindunsten der alkoholischen Cäsiumborat als feiner, weifser, krystallinischer Niederschlag n werden. Immerhin gingen wegen der Löslichkeit des borates beim Auswaschen mit absolutem Alkohol nicht un-tliche Mengen in das Filtrat. Das Präparat verhielt sich e aus alkoholischen Lösungen hergestellten Lithium- und ımborate und wurde nach der Fluorammoniummethode ert, indem das Cäsium als Sulfat zur Wägung gelangte. e Analysen des wasserfreien, borsauren Cäsiums ergaben hierbei:

andte ıme borat	Gefundene Gramme Cs_2SO_4	Gefundene Gramme Cs_2O	Gefundene Prozente Cs_2O	Hieraus berechnete Prozente B_2O_3
;91	0.3448	0.2686	57.26	42.74
;72	0.2841	0.2212	57.13	42.87
ı11	0.3682	0.2853	56.95	43.05
		Mittel	57.11	42.89

[1] Versuche über die eventuelle Verwertung der Löslichkeit des Cäsium-zur Trennung des Cäsium vom Rubidium werden in nächster Zeit im Laboratorium angestellt. Krüss.

Hieraus ergiebt sich:

$$Cs_2O : B_2O_3 = \frac{57.11}{282} : \frac{42.89}{70} = 1 : 3.$$

Die Zusammensetzung des Borates ist:

$$Cs_2O \,.\, 3B_2O_3 = Cs_2B_6O_{10}.$$

	Für $Cs_2B_6O_{10}$ berechnete Prozente	Gefundene Prozente
Cs_2O	57.32	57.11
B_2O_3	42.68	42.89

Versucht man, die oben erhaltenen Borate des Lithium, Rubidium Cäsium in die anfangs skizzierten Klassen von borsauren Salzen einzureihen, so ist das aus alkoholischer Lösung dargestellte wasserfreie $LiBO_2$ ein Metaborat, oder es reiht sich als $Li_2O . B_2O_3$ in die vierte Gruppe von Le Chatellier ein; hiernach schlösse sich diese Verbindung an das Kalkborat von Ditte und Le Chatellier in seiner Zusammensetzung an. Wenn auch das Lithiumborat bei niederer Temperatur, das Kalksalz bei hoher Temperatur erhalten wurde, so ist beiden Verbindungen doch das gemeinsam, dafs sie unter Ausschlufs von Wasser entstanden. Es schliefst sich ja im allgemeinen das Lithium an die Calciumgruppe an, wie wir es an dem Verhalten der Karbonate, Phosphate u. s. w. sehen, und so ist es auch wohl denkbar, dafs das wasserfreie Lithiumborat analog dem Kalksalze zusammengesetzt ist.

Auch das wasserhaltige $Li_2B_2O_4 . 16H_2O$ schliefst sich, wenn man einen Teil des Wassers, wohl mit Recht (siehe oben), als Konstitutionswasser auffafst, an das Orthoborat des Calciums $(BO_3)_2CaH_4$ an: es ist das Lithiumborat $Li_2B_2O_4 . 16H_2O$ als ein $(BO_3)_2Li_2H_4 . 14H_2O$ aufzufassen.

Bei näherer Untersuchung des wasserhaltigen Rubidiumborates $Rb_2O . 2B_2O_3 . 6H_2O$ gelang es nicht, festzustellen, ob ein Teil des Wassers fester gebunden ist oder nicht, so dafs zur Zeit eine Einreihung in einer der sechs Klassen wasserhaltiger Salze unmöglich ist. Das aus alkoholischer Lösung erhaltene borsaure Rubidium schliefst sich in seiner Zusammensetzung vollständig an den wasserfreien Borax an.

Auch zeigten Versuche, dafs man wasserfreies $Na_2B_4O_7$ direkt erhält, wenn man Natriumalkoholat mit überschüssiger alkoholischer Borsäure versetzt. Sofort bildet sich hierbei ein sehr voluminöser Niederschlag, der jedoch sehr schwer mit Alkohol auswaschbar ist.

Dieses wurde in einem Falle durchgeführt, worauf die Analyse des Präparates auf wasserfreies Natriumtetraborat stimmende Daten ergab.

Was die Verbindungen des Cäsiums mit der Borsäure anbetrifft, so steht der Darstellung wasserhaltiger Salze die grofse Wasserlöslichkeit derselben entgegen. In alkoholischen Lösungen entsteht jedoch sofort ein Hexaborat $Cs_2B_6O_{10}$, eine Verbindung, die sich in keine der von LE CHATELLIER aufgestellten vier Klassen wasserfreier Borate einreihen läfst; jedoch ist zu bemerken, dafs diese Klassen für Verbindungen aufgestellt wurden, die sich bei hoher Temperatur bilden.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1893.

Über die Bestimmung von Jod in Halogensalzen durch Einwirkung von Arsensäure.

Von

F. A. Gooch und P. E. Browning.[1]

Vor drei Jahren erwiesen wir[2] die Möglichkeit, Jod in Gemengen von Alkali-Chloriden, -Bromiden und -Jodiden mit Schnelligkeit und Genauigkeit zu bestimmen, indem wir uns das Verhalten von Arsensäure gegen die Halogensalze bei Gegenwart von Schwefelsäure von bestimmter Stärke zu nutze machten. Wir zeigten in Kürze, dafs, wenn man Jodkaliummengen, die zwischen 0.005 und 0.5 g wechselten, in 100 ccm Wasser, das 2 g zweifach saures Kaliumarseniat und 20 ccm eines Gemenges von Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Volumteilen enthielt, auflöste, die gesamte Jodmenge in Freiheit gesetzt wurde, wenn man die Lösung von 100 ccm bis auf 35 ccm einkochte; sowie ferner, dafs arsenige Säure, in genau der dem frei gemachten Jod entsprechenden Menge zur dreiwertigen Verbindung reduziert, in Lösung verblieb und sich nach Neutralisation der Säure bei Gegenwart eines Alkali-Bikarbonats durch Rücktitration mit Normaljodlösung nach Mohrs klassischer Methode bestimmen liefs. Wir untersuchten sorgfältig das Verhalten von Alkali-Bromiden und -Chloriden unter gleichartigen Bedingungen und bestimmten, dafs 0.5 g Bromkalium bis zu einem Grade auf das Gemenge von Arseniat und Säure einwirkten, dafs eine 0.0008 g Jod entsprechende Arsenmenge reduziert wurde, und dafs 0.5 g Chlornatrium kein Arsen reduzierte, jedoch unter den vorliegenden Bedingungen eine der Menge des vorhandenen dreiwertigen Arsentrioxyds proportionale Verflüchtigung bewirkte, wobei der Verlust höchstens 0.0011 g betrug, nämlich, wenn 0.56 g Jodid zugegen waren, um ihre reduzierende Wirkung auf das Arsen auszuüben. Wir wiesen fernerhin nach, dafs diese Maximalfehler, welche Folge der Einwirkung von Bromiden

[1] In das Deutsche übertragen von Hermann Moraht.

[2] *Amer. J. science* (*Sill.*) **39**, 188.

und Chloriden und, obwohl nicht bedeutend, bestrebt sind, sich bei Gegenwart von Bromid wie Chlorid auszugleichen, bei Anwendung einer Korrektion der Resultate aufser Betracht kamen, so oft die Mengen des vorhandenen Bromids und Chlorids bekannt waren.

In neuerer Zeit haben die Herren FRIEDHEIM und MEYER[1] den Wert unserer Reaktion aufs neue untersucht und dieselbe zur Freimachung von Jod aus Gemengen der Halogensalze benutzt. Indes haben sie sich (vorschnell, wie wir glauben) in Bezug auf Einzelheiten in Gegensatz zu uns gestellt. In erster Linie haben sie sich auf den Standpunkt gestellt, sie seien nicht im stande, arsenige Säure mit Jod in alkalischer Lösung unter den Bedingungen unseres Verfahrens zu titrieren. Sie begründen ihren Mifserfolg durch die völlig unhaltbare Hypothese, dafs die Jodreaktion bei Gegenwart der vorhandenen Salzmengen ausbleibt, und ändern das Verfahren ab, indem sie destillieren, das Jod im Destillat sammeln und es nach der Thiosulfat-Methode bestimmen; dadurch verursachen sie aber Kompliziertheit des Apparates und des Verfahrens und vernichten die Einfachheit und Schnelligkeit, die die Hauptvorteile unseres Verfahrens sind. Wenn sie unsere Abhandlung sorgfältig gelesen hätten, müfste es ihnen klar geworden sein, dafs wir ganz besondere Aufmerksamkeit auf die Frage nach dem Einflufs der vorhandenen Salze auf die Jodreaktion verwandt hatten; denn wir stellten ausdrücklich fest, dafs „die nötige Korrektion für die Jodmenge, die zur Hervorrufung der Endfarbe in einer Lösung, die in jeder Hinsicht ebenso wie die Versuchslösungen, abgesehen vom Zusatz des Jodids, dargestellt und behandelt worden war, in Rechnung gezogen ward — diese Korrektion betrug einen einzigen Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung mehr, als erforderlich war, um die Endreaktion im gleichen Volum reinen Wassers, das nur den Stärke-Indikator enthielt, hervorzurufen.“ Es ist klar, dafs solche Fehler von 0.003 bis 0.006 g, wie sie die Herren FRIEDHEIM und MEYER sogar bei Abwesenheit von Bromiden und Chloriden fanden, sich nicht durch die Einwirkung der Salze, die wir anwandten, erklären lassen. Unter gleichen Bedingungen wechselten unsere Versuchsfehler zwischen 0.0009 g Minus bis 0.0003 g Plus, mit einem mittleren Fehler in neun Bestimmungen von 0.0002 g Minus.

Jedermann weifs, dafs die Jodstärkereaktion in sauren Lösungen und in Gegenwart gebundenen Jods äufserst genau ist, indes ist

[1] *Diese Zeitschr.* **1**, 407.

Mohrs Methode, in alkalischer Lösung arsenige Säure und Jod gegeneinander zu titrieren, für sehr exaktes Arbeiten genau genug, einzig vorausgesetzt, daſs das Alkali in Form des Bikarbonats im Überschuſs vorhanden ist, daſs die Stärkelösung in reichlicher Menge verwandt wird, und daſs die Mengen der titrierten Lösungen in mäſsiger und einheitlicher Weise abgemessen sind. Bei vielen Jodbestimmungen nach unserem Verfahren zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Materialien ist uns niemals das Miſsgeschick passiert, daſs unsere Resultate so auſserordentlich voneinander abwichen, wie die der Herren Friedheim und Meyer; wir haben aber im Verlaufe unserer Arbeit mit so sehr durch Nitrat verunreinigtem Kaliumarseniat gehandhabt, daſs es zum wirklichen Gebrauch untauglich war, und mit Alkalihydroxyden, die zur Benutzung zu unrein waren. Die meisten analytischen Verfahren hängen in Bezug auf ihre Genauigkeit von der Anwendung der geeigneten Materialien ab: das unserige bildet in dieser Hinsicht keine Ausnahme von der Regel.

Was die Genauigkeit der Hauptreaktion betrifft, so scheint keine Meinungsverschiedenheit zwischen Herrn Friedheim und Meyer und uns vorzuliegen. Wir haben uns demgemäſs, vielleicht unnötigerweise, die Mühe genommen, Versuche anzustellen, in denen die Bestimmung des Jods der gleichen identischen Substanzmengen sowohl im Destillat wie im Rückstand ausgeführt wurde, um beide Bestimmungsweisen zur direkten Vergleichung zu bringen. Es ist kaum nötig hinzuzufügen, daſs wir dafür Sorge trugen, mit reinen Reagentien zu arbeiten. Das Jodkalium war ebenso, wie das bei unserer früheren Untersuchung benutzte, durch Einwirkung von wiederholt sublimiertem Jod auf überschüssigen Eisendraht, Abgieſsen der Lösung vom Eisen, wenn die Farbe des Jods verschwunden war, weiteren Zusatz eines Dritteils der ursprünglich angewendeten Jodmenge, Eingieſsen der filtrierten Flüssigkeit in eine kochende Lösung des berechneten entsprechenden kohlensauren Kalis (aus Bikarbonat) und Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Magnet-Eisenoxyd dargestellt worden. Der Gehalt der so bereiteten schwach alkalischen Lösung, die annähernd 2 g Jodkalium in 100 ccm enthielt und frei von Chlor und Brom war, wurde durch Ausfällen des Jods aus abgewogenen Mengen als Jodsilber und Wägen desselben auf Asbest ermittelt. Die übrigen Reagentien — Schwefelsäure, Natronlauge, saures kohlensaures Kalium, zweifach saures Kaliumarseniat — lieferten, wenn sie in dem bei unserem Verfahren benutzten Ver-

ltnis vorlagen und mit 5 ccm klarer, nach GASTINES Vorschrift[1] g Stärke, 0.01 g HgJ_2, 1 l Wasser) dargestellter Stärkelösung mischt waren, die blaue Stärkereaktion mit einem einzigen Tropfen on-Jodlösung bei allen Verdünnungen unter 300 ccm. Die Reltate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	Als KJ angewandtes Jod	Nach unserer Methode im Rückstand gefundenes Jod	Im Destillat durch As_2O_3 gefundenes Jod	Im Destillat durch $Na_2S_2O_3$ gefundenes Jod	Fehler im Rückstand	Fehler im Destillat
	g	g	g	g	g	g
)	0.4054	0.4052	—	—	0.0002 —	—
2)	0.4057	0.4055	—	—	0.0002 —	—
3)	0.4054	0.4052	—	—	0.0002 —	—
4)	0.4054	0.4052	—	—	0.0002 —	—
5)	0.4042	0.4046	0.4046	—	0.0004 +	0.0004 +
6)	0.4050	0.4052	0.4040	—	0.0002 +	0.0010 —
7)	0.4050	0.4052	—	0.4039	0.0002 +	0.0011 —
8)	0.4058	0.4052	—	0.4051	0.0006 —	0.0007 —
9)	0.4054	0.4046	—	0.4051	0.0008 —	0.0003 —
0)	0.4042	0.4046	—	0.4039	0.0004 +	0.0003 —
)	0.4055	0.4052	—	0.4057	0.0003 —	0.0002 +

Versuche (1) bis (4) wurden genau in Übereinstimmung mit den schriften unserer früheren Abhandlung ausgeführt, indem man Mischungen einfach in einem Erlenmeyerkolben, der zur Verung mechanischen Verlustes mit einer Schlinge, die aus einem den, zweikugeligen Trockenrohr besteht, dessen weiterer Teil Länge von etwa 4 cm besafs und nach unten hing, versehen kochte. Diese vier Versuche lieferten alle das gleiche ultat, das von der Theorie um 0.0002 g abwich. Bei den igen Versuchen wurden die Gemenge in einem Kolben bedelt, der mit einer abgekühlten Vorlage und Absorptionsren zur Kondensation des destillierten Jods verbunden war obei alle Verbindungen aus Glas bestanden und sorgfältig abeschliffen waren); zugleich leitete man Kohlensäure in langsamem Strom durch den Apparat, um das Übergehen des Jodes und ein ruhiges Kochen zu erleichtern. In Versuch (5) und (6) wurde das Jod in einer alkalischen Lösung von normal-arseniger Säure auf-

[1] *Bull. soc. chim.* 1, 172.

gefangen, und die Titration geschah mit Normaljodlösung nach Zusatz von Stärke. Der Rückstand wurde nach unserer Methode behandelt. Man wird beobachten, dafs die Rückstände, welche die grofsen Salzmengen enthalten, in Wirklichkeit bei der Titration mit den durch Behandlung der Destillate erhaltenen Werten identische Resultate ergeben, welche nicht die grofsen Salzmengen enthalten. Bei Versuch (7) bis (11) wurde das überdestillierte Jod in Jodkalium aufgefangen und mit Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert, die selbst auf Jodlösung eingestellt war und deren Wert für arsenige Säuren ebenfalls bekannt war. Die Rückstände wurden nach unserer Methode behandelt. Es ist ersichtlich, dafs die Versuchsfehler bei beiden Verfahren ziemlich gering sind (0.0001 g bezw. 0.0004 g im Mittel), ein Unterschied, der zu Gunsten unserer Behandlungsweise des Rückstandes spricht. Unser Verfahren ist unvergleichlich viel bequemer und schneller. Wir hegen keinen Zweifel, dafs die Herren Friedheim und Meyer gleich gute Resultate hätten erhalten können, wenn sie mit reinen Reagentien gearbeitet hätten.

Ferner stimmen die Herren Friedheim und Meyer nicht mit uns überein in Bezug auf den Grad des Einengens der Flüssigkeit, der nötig ist, um völlige Austreibung des Jods zu sichern, und auf die Einwirkung des Einengens auf vorhandene Bromide, — Punkte, auf die wir in unserer früheren Abhandlung besondere Aufmerksamkeit verwandten. Wir zeigten, dafs im allgemeinen beim Einkochen eines Gemenges von Jodid mit Schwefelsäure und dem mit Wasser verdünnten Arseniat die Menge des entfernten Jods von dem Verhältnis der Schwefelsäure zum Endvolum der ganzen Flüssigkeit abhing; hierbei wurde deutlich erwiesen, dafs selbst, wenn die Flüssigkeit im Verlauf des Einengens die Farbe des freien Jods verloren hatte, es noch möglich war, gebundenes Jod nachzuweisen. Weiteres Einengen und bis zu gewissem Grade Verdünnen und Wiederholen des Einengens bis zum früheren Punkt streben danach, das rückständige Jod in Freiheit zu setzen. Beim Experimentieren über die zum vorliegenden Zweck geeignetsten Mengeverhältnisse an Säure fanden wir, dafs eine Lösung, die 0.5 g Jodkalium, 2 g zweifach saures Kaliumarseniat und 20 ccm des Schwefelsäuregemisches (1 : 1 Volum) enthielt, nach dem Einkochen auf 40 ccm kein bestimmbares freies Jod mehr zurückhielt, oder höchstens noch eine ganz schwache Spur gebundenen Jods, während die Flüssigkeit nach dem Einkochen auf 35 ccm frei von Jod in jeder Form war. In Bezug auf das

Verhalten von Chlorid- und Jodid-Gemengen fanden wir, dafs 0.5 g Chlornatrium nach Zusatz zur Mischung, die 0.5 g Jodid enthielt, bei 40 ccm einen Maximalverlust von Arsentrichlorid entsprechend 0.0004 g des Oxydes, oder 0.0008 g bei 30 ccm verursachten: und der Verlust ist überhaupt geringer, wenn die Menge des vorhandenen Jodids (und infolgedessen des gebildeten Arsentrioxyds) abnimmt. Wir fanden, dafs 0.5 g Bromkalium, in ähnlicher Weise behandelt, keinen Verlust von Arsentribromid hervorriefen, jedoch bei 35 ccm eine Reduktion der Arsensäure im Betrage von 0.0005 g Jod bewirkten. Geringere Bromidmengen veranlafsten eine verhältnismäfsig geringere Wirkung, jedoch war ein Einengen sogar auf ein bifschen weniger als 35 ccm genügend, um einen ernstlichen Fehler zu erzeugen. Demgemäfs hielten wir an 35 ccm fest als der Ideal-Konzentration zur Entfernung des Jods aus unbekannten Gemengen mit Chloriden und Bromiden, heben aber ausdrücklich hervor, dafs ein Unterlassen des Einengens unter 40 ccm keinen merklichen Fehler hervorruft, während man sorgfältig darauf achten müsse, mit dem Einengen 35 ccm nicht zu überschreiten wegen der Gefahr, Reduktion der Arsensäure durch das Bromid hervorzurufen.

Die Herren Friedheim und Meyer führen dagegen an, dafs unter den vorliegenden Bedingungen die Volumreduktion nicht unter höchstens 50 ccm fortgesetzt werden sollte, und geben zum Beweise Versuche an, in denen weniger als die Hälfte der von uns anwandten Bromkaliummengen beim Einengen auf 35 ccm einen Fehler entsprechend 5 oder 6 mg Jod verursachten. Sie empfehlen ein Einkochen von 150 ccm auf 50 ccm, um das Jod zu entfernen, ohne eine störende Wirkung des Broms zu bewirken. Unsere früheren Versuche sind hinsichtlich dieser Punkte bestimmt genug. Indes haben wir direkt und quantitativ die Jodmengen, die beim Einkochen von Lösungen von 150 ccm auf 50 ccm unausgetrieben blieben, bestimmt und in einigen Versuchen, bei denen das aufserdem vorhandene Jod, das beim Einengen von 50 ccm auf 35 ccm ausgetrieben wurde, in Jodkalium aufgefangen und mit Natriumthiosulfat titriert ward, gefunden, dafs etwa 0.0013 g zurückblieb, wenn man ursprünglich 0.5 g Jodkalium anwandte, und 0.0003 g, wenn zunächst 0.25 g Jodid vorhanden waren. Demgemäfs ist ersichtlich, dafs ein Einengen auf 50 ccm nicht genügt, wenn die Maximalmenge an Jodid vorhanden sein kann. Ferner haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, die im folgenden verzeichnet sind, in denen man das frei gemachte Brom bei verschiedenen Konzentrationsgraden in Jod-

kalium auffing und als in Freiheit gesetztes Jod titrierte. In unserer früheren Arbeit bestimmten wir den Bromverlust aus der Reaktion der arsenigen Säure im Rückstand. Bei diesen Versuchen kochte man Bromkaliumlösungen, die frei von Jod waren, mit 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und 2 g zweifachsauren Kaliumarseniats ein in einem Kolben, der durch geschliffene Glasverbindungen mit einer gekühlten Vorlage in Verbindung stand; diese enthielt Jodkalium, worauf man das frei gemachte Jod durch Normal-Natriumthiosulfat bestimmte.

Angewandtes KBr g	Anfangsvolum ccm	Endvolum ccm	Brom im Destillat g
0.5	150	50	Spur
	50	40	Spur
	40	35	0.0004
0.5	50	31	0.0010
	31	26	0.0064
	26	23	0.0072
0.25	45	40	keines
	40	31	0.0004
	31	27	0.0010
0.25	50	35	0.0003
0.1	50	30	0.0003

Aus diesen Resultaten geht in sehr naher Übereinstimmung mit denen, die wir durch Untersuchung der Rückstände erhielten, und über die in unserer früheren Abhandlung berichtet ist, ersichtlich hervor, dafs das Einengen unter den ungünstigsten Bedingungen — wenn die Maximalmenge an Bromid vorhanden ist — bis auf 40 ccm ohne Verlust und bis auf 35 ccm mit geringem Verlust vorgenommen werden kann. Wie wir schon in unserer früheren Abhandlung konstatierten, sollte ein Einengen unter 35 ccm vermieden werden.

In unserer früheren Abhandlung zeigten wir, dafs sich das Jod in unbekannten Gemengen von Chlornatrium, Bromkalium und Jodkalium, in Mengen von nicht über 1.5 g angewandt (wobei indes kein einzelnes Salz in Mengen über 0.5 g vorlag), mit einem Maximalfehler zwischen 0.0013 g — und 0.0016 g + bestimmen liefs. Ferner zeigten wir, dafs, wenn die vorhandenen Chlorid- und Bromidmengen bekannt waren, sich auch für die Einwirkung dieser Salze eine Korrektion anbringen liefs, welche die Maximalfehler auf 0.0010 g — bis 0.0008 g + reduzierte und für 26 Bestimmungen einen mittleren Fehler von 0.0001 g — ergab.

Zum Schlusse bestätigen wir die Genauigkeit unserer früheren Arbeit und wiederholen ausdrücklich unsere früheren Vorschläge ohne Abänderung.

Kent Chemical Laboratory of Yale College.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1893.

Über normale Sulfophosphate.

Von

EMANUEL GLATZEL.

Vorbemerkungen.

Ersetzt man in der Phosphorsäure, H_3PO_4, die drei Wasserstoffatome durch Metallatome oder durch Alkyle, den ganzen Sauerstoff aber durch Schwefel, so erhält man die normalen Sulfophosphate.

Von diesen sind bisher nur sehr wenige dargestellt worden. Wenn BERZELIUS[1] in seinem *Lehrbuche der Chemie* von Sulfophosphaten spricht, so sind darunter im jetzigen Sinne Pyrosulfophosphate zu verstehen, wie unzweifelhaft daraus hervorgeht, dafs [illegible][1] dem „Sulfophosphat" des Kupfersulfurets die Formel $\overset{I}{Cu}_2\,\overset{II}{P}$ [illegible] dem „Sulfophosphat des Quecksilbersulfurets"[2] die Formel $\overset{I}{Hg}$[illegible] zuerteilt. Ebenso lassen sich die Sulfophosphate des *Handwörter-buches der reinen und angewandten Chemie* von Dr. J. LIEBI[illegible] Dr. J. C. POGGENDORFF und Dr. Fr. WÖHLER[3] nur als pyrosulfo-phosphorsaure Salze deuten, was sich beispielsweise aus der Form[illegible] und der Darstellungsweise des „Phosphorpersulfid-Kupfers" ergiebt, welches an dem angeführten Orte 2CuS.PS_5 geschrieben ist.

Der erste, welcher ein normales Sulfophosphat, und zwar d[illegible] normale sulfophosphorsaure Äthyl, $(C_2H_5)_3PS_4$, herstellte, [illegible] CARIUS.[4] Er gewann es 1859 durch Einwirkung von Phosph[illegible]

---

[1] *Lehrbuch der Chemie* von J. J. BERZELIUS, fünfte umgearbeitete Origi[illegible] Auflage, Leipzig, Arnoldische Buchhandlung 1856, 3, 80, 833 u. 907.

[2] Kupfer- resp. Quecksilbersulfuret sind, wie aus dem *Lehrbuch der Ch*[illegible] von BERZELIUS, 2, 564 resp. 535 hervorgeht, unser heutiges Kupfer- resp. Q[illegible] silbersulfid: CuS resp. HgS.

[3] *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie* von Dr. J. I[illegible] Dr. J. C. POGGENDORFF und Dr. FR. WÖHLER, redigiert von Dr. HERMANN [illegible] Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn, 6, 470 u. 471.

[4] *Ann. Chem. Pharm.*, herausgegeben von WÖHLER, LIEBIG und [illegible] Leipzig und Heidelberg, 112, 190 und *Jahresbericht über die Fortsch*[illegible] *Chemie* von KOPP und WILL, Giefsen, für 1859, 443.

entasulfid auf Merkaptan oder auf Quecksilbermerkaptid als eine lartige, hellgelbe Flüssigkeit. Zwei Jahre später erhielt A. [K]OVALEVSKY[1] bei der Behandlung von Amylalkohol mit Phosphorentasulfid neben Diamyldisulfophosphorsäure das normale sulfohosphorsaure Amyl. $(C_5H_{11})_3PS_4$. Er trennte dasselbe von dem ersten [K]örper dadurch, dafs er das zähe Reaktionsprodukt mit kaltem [W]asser behandelte, wobei die Diamyldisulfophosphorsäure in Lösung ing, während sich das normale sulfophosphorsaure Amyl als dickflüssiger, gelber Körper abschied, der im Wasser unlöslich, mit [ab]solutem Alkohol mischbar und bei 100°, sowie beim Kochen mit [W]asser zersetzbar war. 1874 gewann F. SCHWARZE[2] normales sulfophosphorsaures Phenyl, $(C_6H_5)_3PS_4$, indem er Phenylmerkaptan au[f] [Ph]osphorsulfochlorid einwirken liefs. Dieses Produkt bildete seiden[gl]änzende Nadeln, welche bei 86° schmolzen, sich nicht im Wasserf [g]egen im Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlen[sto]ff lösten, nicht unzersetzt flüchtig waren, und welche durch Ein[wir]kung von Metallen (Wismut, Kupfer, Thallium) nicht in das [Tri]phenylphosphin übergeführt werden konnten.

1891 gelang es mir,[3] durch Einwirkung von Antimontrichlorid [bez]w. Antimontrisulfid auf Phosphorpentasulfid das normale sulfo[ph]osphorsaure Antimon, $SbPS_4$, zu gewinnen. Dieser günstige Erfolg [ve]ranlafste mich zur Untersuchung des Verhaltens auch anderer [M]etallchloride und Metallsulfide zu Phosphorpentasulfid. Das Re[sul]tat dieser Arbeit war die Gewinnung des normalen Mangan-, [Zi]nk-, Ferro-, Nickel-, Cadmium-, Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismut-, [Cu]pro-, Silber-, Merkuri- und Arsensulfophosphats. Eine gröfsere [A]nzahl von Versuchen zur Bereitung anderer Sulfophosphate führte [zu] keinem so glücklichen Ziele, manche Versuche aber lieferten ein [an]deres Ergebnis, als erwartet worden war.

Im folgenden werde ich über die Darstellungsweise, die Eigen[sc]haften und den Gang der Untersuchung der erhaltenen Ver[bin]dungen, über die Bemühungen, welche zur Gewinnung anderer [Su]lfophosphate vergeblich gemacht wurden, und über die Versuche,

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.*, herausgegeben von WÖHLER, LIEBIG und KOPP, [Le]ipzig und Heidelberg, **119**, 303 und *Jahresbericht über die Fortschritte der [Ch]emie* von KOPP und WILL, Giefsen, für 1861, 586 ff.

[2] *Journ. pr. Chem.*, herausgegeben von ERDMANN u. WERTHER, Leipzig [2] [10], 222 und *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie* von KOPP u. WILL, [G]iefsen, für 1874, 370.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 3886 ff.

welche zu einem anderen als dem erhofften Resultate führten, Bericht erstatten.

Methode zur Gewinnung der normalen Sulfophosphate.

Die normalen Sulfophosphate wurden von mir nur auf trockenem Wege dargestellt. Zu ihrer Gewinnung liefs ich Phosphorpentasulfid entweder auf das betreffende Metallchlorid oder auf das Metallsulfid oder nacheinander auch auf beide einwirken. Bei Anwendung des Metallchlorids verlief die Reaktion nach der allgemeinen Gleichung $3\overset{I}{R}Cl + P_2S_5 = \overset{I}{R}_3PS_4 + PSCl_3$; es bildete sich also neben dem normalen Sulfophosphat Thiophosphorylchlorid, $PSCl_3$. Bei Benutzung des Metallsulfids vollzog sich der Prozefs nach der Gleichung: $3\overset{I}{R}_2S + P_2S_5 = 2\overset{I}{R}_3PS_4$. Es zeigte sich, dafs in gewissen Fällen das Chlorid, in anderen das Sulfid besser zur Gewinnung des normalen Sulfophosphats geeignet war. Die beste Darstellungsmethode ist bei der Beschreibung der Bereitung der einzelnen Sulfophosphate stets scharf hervorgehoben. Die Metallchloride und Metallsulfide wurden in absolut trockenem Zustande verwendet und waren zu dem Zwecke, soweit angängig, unmittelbar vor der Benutzung geschmolzen worden. Ebenso wurde nur völlig trockenes, unzersetztes Phosphorpentasulfid gebraucht. Ich suchte stets 50 g des betreffenden Sulfophosphats zu gewinnen. Die Gewichtsmengen der hierzu erforderlichen Körper wurden zunächst aus der Zersetzungsgleichung, welche ich bei der Besprechung der einzelnen Präparate genau angeben werde, berechnet und von dem Phosphorpentasulfid in der Regel, aber nicht immer, doppelt so viel verwendet, als nach der Berechnung erforderlich war. Es hatte dies den Zweck, eine vollkommene Umwandlung des Metallchlorids resp. Metallsulfids in das normale Sulfophosphat herbeizuführen, da sich bald herausstellte, dafs das Phosphorpentasulfid sehr oft nur schwer auf das Metallchlorid resp. Metallsulfid einwirkte. Bei der Feststellung der Gewichtsmengen legte ich folgende Atomgewichte, welche später auch zur Berechnung der Analysen benützt wurden, zu Grunde: Ag = 107.66, As = 74.9, Ba = 136.8, Bi = 207.5, Cd = 111.6, Cl = 35.37, Cu = 63.3, Fe = 55.9, Hg = 199.8, K = 39.04, Mg = 23.94, Mn = 54.8, N = 14.01, Na = 22.99, Ni = 58.6, O = 15.96, P = 30.96, Pb = 206.4, S = 31.98, Sb = 122, Sn = 117.8, Tl = 202.7 und Zn = 64.9. Nach Feststellung der erforder-

lichen Gewichtsmengen der einzelnen Substanzen wurden diese fein gepulvert, dann abgewogen und innig gemischt und darauf in einer tubulierten Glasretorte von 100 bis 150 ccm Inhalt erhitzt. Das Erhitzen wurde anfangs in einem Sandbade vorgenommen, nach 1 bis 2 Stunden mit einem Einbrenner über dem Drahtnetz ½ Stunde lang fortgesetzt, dann an Stelle des Einbrenners ein Dreibrenner geschoben und mit diesem die Retorte ohne Drahtnetz über freiem Feuer bis zur dunklen Rotglut gebracht. Die Einwirkung der Stoffe aufeinander, fand fast ausnahmslos völlig unmerklich statt und gab sich nur durch den Farbenwechsel des Retorteninhalts oder bei Verwendung eines Metallchlorids durch die Bildung von Thiophosphorylchlorid, $PSCl_3$, kund. Dieser Körper wurde in einem auf den Hals der Retorte gesteckten ERLENMEYERschen Kölbchen aufgefangen. Das Erhitzen wurde stets so lange fortgesetzt, bis sich kein Thiophosphorylchlorid mehr entwickelte, das überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid völlig im Halse der Retorte abgesetzt hatte und die Färbung der letzteren anzeigte, dafs eine weitere Verflüchtigung von Phosphorpentasulfid nicht mehr stattfand. Nach ungefähr 3 Stunden war der Prozefs beendet. Nun wurde die Retorte erkalten gelassen, dann zerschlagen und darauf ihr Inhalt, welcher das Sulfophosphat repräsentierte, der Untersuchung unterzogen. Hierbei zeigte sich einige Male, dafs das vorliegende Produkt unzersetztes Metallchlorid bezw. Metallsulfid enthielt, ein Beweis, dafs trotz des angewandten Überschusses die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf das Metallchlorid bezw. Metallsulfid nur teilweise vor sich gegangen war. Einige Male war dem Reaktionsprodukt noch Phosphorpentasulfid beigemengt; es hatte also die Hitze nicht genügt, dasselbe völlig von dem Sulfophosphat zu trennen. Im ersteren Falle behandelte ich die Substanz mit Wasser und verdünnter Salzsäure, filtrierte dann ab und trocknete den Rückstand; im zweiten Falle aber schmolz ich das Produkt in einem gut bedeckten Biskuittiegel über einem Gebläse ein und setzte das Erhitzen so lange fort, bis sich keine weifsen Rauchwolken von Phosphorpentasulfid mehr entwickelten. Liefs ich darauf den Inhalt des Tiegels rasch erkalten, so erstarrten einige der so gereinigten Sulfophosphate zu einer amorphen Masse; verzögerte ich aber das Erkalten dadurch, dafs ich den Tiegel in ein vorher stark erhitztes Sandbad stellte, so erstarrte das betreffende Sulfophosphat krystallinisch. Auf die eine oder andere angegebene Weise gelang es mir schliefslich, stets ein reines Produkt zu erhalten.

Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Sulfophosphate, Beschreibung der Untersuchung derselben und Zusammenstellung der Ergebnisse der quantitativen Analyse.

1. Versuche zur Darstellung des normalen Kaliumsulfophosphats, K_3PS_4.

Die Versuche, das normale Kaliumsulfophosphat herzustellen, führten zu keinem günstigen Resultat. Es konnten von mir nur Produkte erhalten werden, welche sich als Gemische des gewünschten Präparates mit Phosphorpentasulfid ansehen lassen. Die Bemühungen, das Phosphorpentasulfid von dem Kaliumsulfophosphat zu trennen, blieben ohne Erfolg.

Um 50 g des normalen Kaliumsulfophosphats zu erhalten, wurden unter Zugrundelegung der Gleichung:

$$\begin{matrix} 223.23 & & 221.82 & & 276.00 & & 169.05 \\ 3KCl & + & P_2S_5 & = & K_3PS_4 & + & PSCl_3 \\ 80.88\,g & & 80.37\,g & & 100\,g & & 61.25\,g \end{matrix}$$ [1]

40.44 g Chlorkalium mit 80.37 g Phosphorpentasulfid, also mit doppelt so viel Phosphorpentasulfid, als die Rechnung verlangt, gemischt und das Gemenge in der oben beschriebenen Weise in einer Glasretorte erhitzt. Hierbei wirkten zwar diese beiden Körper im Sinne der angeführten Gleichung aufeinander ein, und es bildete sich reichlich Thiophosphorylchlorid; die Reaktion war aber trotz des überschüssig verwendeten Phosphorpentasulfids nur eine teilweise, denn es enthielt das in der Retorte zurückgebliebene Produkt, welches eine leicht schmelzbare Masse von gelber Farbe darstellte, noch gröfsere Mengen unzersetztes Chlorkalium. Dieses konnte durch Behandeln der Masse mit Wasser nicht entfernt werden, weil sich dieselbe hierbei sofort unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzte. Die Versuche, ein reines Präparat dadurch zu erhalten, dafs das Produkt nochmals mit Phosphorpentasulfid gemengt und von neuem erhitzt wurde, führten zu einem leicht schmelzenden, gelben krystallinisch erstarrenden Körper, welcher, wie die Analyse ergab, neben dem normalen Kaliumsulfophosphat Phosphorpentasulfid enthielt. Ihn von letzterem durch Erhitzen über dem Gebläse zu befreien, gelang, wie schon oben angedeutet wurde, nicht.

Das mit Phosphorpentasulfid verunreinigte Kaliumsulfophosphat hatte folgende Eigenschaften: Es wurde, wie schon gesagt, durch Wasser sehr leicht unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Dieselbe Zersetzung bewirkte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure. Konzentrierte Schwefelsäure wurde beim Erhitzen zu Schwefligsäureanhydrid reduziert. Durch Königswasser und ein Gemisch von Salpetersäure und Brom wurde der Körper zersetzt.

[1] In dieser, wie in den folgenden Gleichungen bedeuten die über den einzelnen Formeln stehenden Zahlen die Molekulargewichte der betreffenden Körper, die unter denselben befindlichen Zahlen aber die zur Darstellung von 100 g des betreffenden Sulfophosphats theoretisch erforderlichen Gewichtsmengen der einzelnen Stoffe und die hierbei theoretisch sich ergebende Menge von Thiophosphorylchlorid.

Kalilauge und Ammoniak war er ohne Gasentwickelung leicht löslich, unlöslich gegen in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig.

2. Versuch zur Darstellung des normalen Natriumsulfophosphats, Na_3PS_4.

Um das normale Natriumsulfophosphat zu gewinnen, mengte ich, von der ichung

$$\begin{array}{cccc} 175.08 & 221.82 & 227.85 & 169.05 \\ 3NaCl + P_2S_5 & = Na_3PS_4 & + PSCl_3 & \\ 76.84g & 97.35g & 100g & 74.19g \end{array}$$

gehend, 38.42 g völlig trockenes Chlornatrium mit 97.35 g Phosphorpentasulfid l erhitzte das Gemenge in einer Glasretorte von ca. 200 ccm Inhalt. Hierbei d eine Einwirkung der beiden Stoffe aufeinander nicht statt; es war also t möglich, nach dieser Methode das Natriumsulfophosphat zu erhalten. Ein erer Weg zur Gewinnung dieses Präparates wurde nicht eingeschlagen.

Versuch zur Darstellung des normalen Ammoniumsulfophosphats, $(NH_4)_3PS_4$.

Bei der leichten Zersetzbarkeit des Chlorammoniums durch Hitze konnte mutet werden, dafs es kaum gelingen würde, das Ammoniumsulfophosphat ch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Chlorammonium zu erhalten. se Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt. Als unter Benutzung der ichung:

$$\begin{array}{cccc} 160.14 & 221.82 & 212.91 & 169.05 \\ 3NH_4Cl + P_2S_5 & = (NH_4)_3PS_4 & + PSCl_3 & \\ 75.22g & 104.18g & 100g & 79.40g \end{array}$$

theoretischen Mengen Phosphorpentasulfid und Chlorammonium, also zur stellung von 50 g Ammoniumsulfophosphat, 52.09 g des ersteren mit 37.61 g letzteren gemengt und in einer Glasretorte erhitzt wurden, entwickelte sich reichlichem Mafse Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffgas, und es erblieb in der Retorte eine weifse, pulverförmige Substanz, welche das nschte Präparat nicht war, der vielmehr wahrscheinlich die Formel „PSN“ mmt. Die Reaktion wäre dann nicht nach obiger, sondern nach folgender chung verlaufen:

$$2NH_4Cl + P_2S_5 = 2PSN + 2HCl + 3H_2S.$$

bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese Einwirkung näher zu studieren.

Versuche zur Darstellung des normalen Baryum-, Strontium- und Calciumsulfophosphats, $Ba_3P_2S_8$, $Sr_3P_2S_8$ und $Ca_3P_2S_8$.

Als die durch Schmelzen entwässerten Chloride des Baryums, Strontiums l Calciums der Einwirkung von Phosphorpentasulfid ausgesetzt wurden, zeigte h, dafs letzteres auf diese Körper nicht reagierte, so dafs es nicht möglich ır, nach dieser Methode die erwähnten Sulfophosphate zu erhalten.

5. Über das normale Mangansulfophosphat, $Mn_3P_2S_8$.

Darstellung: Die Versuche, diesen Körper durch Einwirkung von Manganchlorür auf Phosphorpentasulfid zu gewinnnen, führten zu keinem günstigen Resultat, da es nicht gelingen wollte, gröfsere Mengen von wasserfreiem Manganchlorür in reiner Form zu erhalten. Zudem erwies sich das wasserfreie Manganchlorür als stark hygroskopisch, und es zeigte sich ferner, dafs das Phosphorpentasulfid nur unvollkommen auf das Manganchlorür einwirkte. Die Bemühungen, das normale Mangansulfophosphat aus Mangansulfid und Phosphorpentasulfid zu erhalten, führten schnell zum gewünschten Ziel.

Das Mangansulfid wurde auf trockenem Wege bereitet, weil verschiedene Versuche, das auf nassem Wege hergestellte Schwefelmangan zu trocknen, mifslangen, da sich dasselbe hierbei zum Teil oxydierte. Bei der Darstellung des Mangansulfids verfuhr ich folgendermafsen: Ich mengte kohlensaures Manganoxydul mit doppelt so viel Schwefel, als nach der Gleichung: $MnCO_3 + 2S = MnS + CO + SO_2$ erforderlich war, und glühte das Gemisch in einem hessischen Tiegel. Hierdurch entstand eine nicht geschmolzene, zerreibliche Masse, welche aufsen braun, innen aber grün gefärbt war. Die grünen Teile waren reines Schwefelmangan.

Zur Herstellung von 50 g Mangansulfophosphat pulverte ich nun das Mangansulfid, mischte 27 g des Pulvers mit 46 g gepulvertem Phosphorpentasulfid und erhitzte das Gemisch in einer Glasretorte. Die erwähnten Gewichtsmengen hatte ich aus folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{array}{ccccc} 260.34 & & 221.82 & & 482.16 \\ 3MnS & + & P_2S_5 & = & Mn_3P_2S_8 \\ 53.99g & & 46.01g & & 100g \end{array}$$

Wie aus dieser Gleichung ersichtlich ist, war von dem Phosphorpentasulfid doppelt so viel genommen worden, als der Theorie nach notwendig gewesen wäre. Beim Erhitzen destillierte das überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid ab, und es hinterblieb schliefslich in der Retorte eine aus grün glänzenden Schuppen bestehende, nicht geschmolzene, nur lose zusammenhängende Masse. Es stellte sich heraus, dafs dieselbe neben Mangansulfophosphat Schwefelmangan enthielt. Um sie von letzterem zu befreien, wurde sie mit verdünnter Salzsäure so lange vorsichtig erwärmt, als sich noch der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar machte. Darauf wurde der Rückstand auf ein Filtrum gebracht und getrocknet. Er war das reine Mangansulfophosphat.

igenschaften: Das Mangansulfophosphat bildet grüne
.lschuppen, welche in schiefer Beleuchtung silberglänzend sind,
ttig wie Speckstein anfühlen und die Haut grünlich färben.
nnt, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Schwefligsäure-
id und unter Zurücklassung einer weifsen Masse und färbt
ht leuchtende Gasflamme gelbweifs. Glüht man dasselbe in
Tiegel unter Luftabschlufs über dem Gebläse, so zersetzt es
ı Schwefelmangan, welches zurückbleibt, und in Phosphor-
ılfid, welches sich verflüchtigt. Es ist unlöslich im Wasser,
l, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wird durch
re nicht angegriffen und löst sich in Salpetersäure und Königs-
unter Schwefelabscheidung, ebenso in einem Gemisch von
rsäure und Brom. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf die
lung nicht ein, während konzentrierte Schwefelsäure durch
äparat beim Erwärmen zu Schwefligsäureanhydrid reduziert

ang der Analyse: Das Mangansulfophosphat wurde auf
e Weise analysiert: Das fein zerriebene Pulver wurde mit
Gemisch von Natronsalpeter und kohlensaurem Natron im
iegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, der
:braune Rückstand abfiltriert, getrocknet und geglüht und
m so erhaltenen Manganoxyduloxyd der Mangangehalt des
ites berechnet. Das Filtrat von dem braunen Rückstande
dann zur Zerstörung des Salpeters und der Soda mit Salz-
;ekocht, darauf mit Ammoniak übersättigt und zur Fällung
osphorsäure mit Magnesiamischung versetzt. Die entstandene
orsaure Ammoniakmagnesia wurde abfiltriert, getrocknet und
Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt, aus dessen
t der Phosphorgehalt des Mangansulfophosphats berechnet
Zur Bestimmung des Schwefelgehalts wurde eine neue Probe
Behandeln mit Salpetersäure und Brom in Lösung gebracht,
Zusatz von Salzsäure zur Trocknis abgedampft, die trockene
mit Wasser und Salzsäure wieder aufgenommen und aus der
keit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefüllt. Aus dem
t des so erhaltenen Baryumsulfats wurde schliefslich der
elgehalt des Sulfophosphats ermittelt.
esultate der Analyse: Bei der Analyse wurden die in
er Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten. Für jede
: wurde, wie überhaupt für sämtliche in dieser Arbeit an-
en Untersuchungen, genau 1 g Substanz verwendet.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $Mn_3P_2S_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.4759 g Mn_3O_4	0.4772 g Mn_3O_4	34.28% Mn	34.37% Mn	34.10% Mn
0.4626 g $Mg_2P_2O_7$	0.4695 g $Mg_2P_2O_7$	12.93% P	13.12% P	12.84% P
3.8190 g $BaSO_4$	3.8132 g $BaSO_4$	52.51% S	52.43% S	53.06% S
		99.72%	99.92%	100.00%

6. Über das normale Zinksulfophosphat, $Zn_3P_2S_8$.

Darstellung: Das Zinksulfophosphat stellte ich durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Chlorzink unter Zugrundelegung folgender Gleichung her:

$$\begin{array}{cccc} 406.92 & 443.64 & 512.46 & 338.10 \\ 3ZnCl_2 + & 2P_2S_5 = & Zn_3P_2S_8 + & 2PSCl_3 \\ 79.40g & 86.57g & 100g & 65.97g \end{array}$$

Zur Gewinnung von 50 g des Präparates nahm ich 39.70 g Chlorzink und 43.28 g Phosphorpentasulfid, von beiden Körpern also die theoretischen Mengen, und erhitzte das Gemisch derselben in einer tubulierten Glasretorte. Es entstand hierbei sehr viel Thiophosphorylchlorid, und es blieb in der Retorte eine weifse Masse zurück, welche aus zwei Schichten bestand, die sich leicht voneinander trennen liefsen. Die untere Schicht, welche etwa drei Viertel der ganzen Masse ausmachte, war pulverförmig und amorph, die obere aber setzte sich aus halb durchsichtigen, weifsen Krystallblättchen zusammen. Bei der Untersuchung zeigte sich, dafs die untere Schicht aus Schwefelzink bestand, während die obere Zinksulfophosphat war, welches etwas Schwefelzink beigemengt enthielt. Um letzteres zu entfernen, wurde die obere Schicht sehr vorsichtig mit kalter, stark verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sich das Schwefelzink unter Schwefelwasserstoffentwickelung löste. Der Rückstand wurde filtriert und getrocknet. Er war das reine Zinksulfophosphat. Bei der Trennung des Schwefelzinks von demselben war nur äufserst verdünnte Salzsäure anwendbar, weil konzentrierte Salzsäure auch Zinksulfophosphat löst.

Auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Schwefelzink wurde das Präparat herzustellen versucht. Das Resultat war

in ungünstiges. Es wurde hierbei dem Wesen nach nur das anewendete Schwefelzink zurückgenommen, während das Phosphorentasulfid abdestillierte.

Eigenschaften: Das Zinksulfophosphat bildet kleine, farblose is weifse Krystallblättchen, brennt mit fahlweifser Flamme und interläfst ein weifses Pulver. Es zersetzt sich, bei Luftabschlufs rhitzt, sehr leicht in Schwefelzink und Phosphorpentasulfid. Dieser Jmstand macht es erklärlich, dafs bei der Darstellung des Präparates ieben verhältnismäfsig wenig Zinksulfophosphat ganz bedeutende Iengen Schwefelzink auftraten. Die Hitze des Bunsenschen Dreirenners hatte schon genügt, einen Teil des bereits entstandenen nksulfophosphats in Schwefelzink und Phosphorpentasulfid zu zergen. Ersteres war in der Retorte als untere Schicht zurückgeblieben, zteres hatte sich zunächst als Flüssigkeit in den oberen Teilen s Retorteninhalts abgeschieden, um schliefslich zu verdampfen. r der Zersetzung waren nur diejenigen Teile verschont geblieben, l che der Hitze weniger ausgesetzt gewesen waren, d. h. die oben ndlichen Teile der Masse. Bei längerer und stärkerer Erhitzung rden sich auch diese zersetzt haben und nur Schwefelzink in der torte zurückgeblieben sein. Um eine möglichst gute Ausbeute Zinksulfophosphat zu erhalten, wird man daher bei der Darllung des Präparates zu hohe Hitzegrade zu vermeiden haben. s Zinksulfophosphat ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, hwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, löst sich aber unter Schwefelsserstoffentwickelung in Salzsäure auf, ebenso in Salpetersäure, em es dieselbe zu Stickoxyd resp. Stickstoffdioxyd reduziert; sgleichen ist es löslich in einem Gemisch von Salpetersäure und m und ebenso im Königswasser. Es liefert mit verdünnter wefelsäure Schwefelwasserstoff, mit konzentrierter Schwefelsäure n Erhitzen Schwefligsäureanhydrid. Von Kalilauge wird es leicht, Ammoniumhydroxyd nur schwer angegriffen.

Gang der Analyse: Die Analyse führte ich in der Weise , dafs ich die Substanz mit Natronsalpeter und kohlensaurem trium im Platintiegel schmolz, die Schmelze mit Wasser auslaugte, s Zinkkarbonat abfiltrierte und glühte und aus dem so entndenen Zinkoxyd den Zinkgehalt des Präparates berechnete. Das trat vom kohlensauren Zink wurde mit Salzsäure versetzt und kocht, darauf mit Ammoniak übersättigt, dann die Phosphorure mit Magnesiamischung gefällt, der Niederschlag filtriert, in agnesiumpyrophosphat übergeführt und aus dessen Menge der

Phosphorgehalt der untersuchten Verbindung bestimmt. Eine neue Probe der Substanz brachte ich mit Salpetersäure und Brom in Lösung, dampfte die Lösung zur Trocknis ab und nahm dann die trockene Masse mit Salzsäure und Wasser wieder auf. Darauf fällte ich aus dieser Flüssigkeit durch Chlorbaryum Baryumsulfat und ermittelte aus dessen Gewicht den Schwefelgehalt des Zinksulfophosphats.

Resultate der Analyse: Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $Zn_3P_2S_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.4645 g ZnO	0.4673 g ZnO	37.28 % Zn	37.51 % Zn	37.99 % Zn
0.4243 g $Mg_2P_2O_7$	0.4200 g $Mg_2P_2O_7$	11.86 % P	11.74 % P	12.08 % P
3.6603 g $BaSO_4$	3.6676 g $BaSO_4$	50.53 % S	50.43 % S	49.92 % S
		99.47 %	99.68 %	99.99 %

7. Über das normale Ferrosulfophosphat, $Fe_3P_2S_8$.

Darstellung: Da es schwer ist, wasserfreies Eisenchlorür in gröfseren Mengen in reinem Zustande herzustellen, so benutzte ich zur Gewinnung des Ferrosulfophosphats nicht Eisenchlorür, sondern Einfachschwefeleisen. Da sich das aus Ferrosulfat und Schwefelammonium erzeugte Schwefeleisen beim Trocknen oxydiert und das zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff benutzte Schwefeleisen durch metallisches Eisen, Eisendisulfid und andere Körper verunreinigt ist, so stellte ich mir das Schwefeleisen dadurch her, dafs ich entwässerten Eisenvitriol mit doppelt so viel Schwefel mengte, als nach der Gleichung: $FeSO_4 + 2S = FeS + 2SO_2$ nötig war und das Gemenge in einem hessischen Tiegel glühte. Von dem so erhaltenen schwarzen, krystallinischen Pulver nahm ich zur Darstellung von 50 g Ferrosulfophosphat, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} 263.64 & & 221.82 & & 485.46 \\ 3FeS & + & P_2S_5 & = & Fe_3P_2S_8 \\ 54.31g & & 45.69g & & 100g \end{array}$$

27.15g, vermischte die Menge mit doppelt so viel Phosphorpentasulfid, als zur Bildung des Sulfophosphats erforderlich war, also mit 45.69g, und erhitzte das Gemisch in einer tubulierten Glasretorte.

ɔei destillierte das überschüssig angewendete Phosphorpenta-
. ab, und es blieb in der Retorte eine schwarze, bröcklige,
zusammengeschmolzene Masse zurück. Es zeigte sich, dafs
lbe unzersetztes Einfachschwefeleisen enthielt. Die Einwirkung
Phosphorpentasulfids auf das Schwefeleisen war also trotz des
en Überschusses des ersteren nicht vollkommen vor sich ge-
en. Um sie von dem Einfachschwefeleisen zu befreien, wurde sie
nem Becherglase mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei reich-
Schwefelwasserstoffentwickelung eintrat. Der Rückstand wurde
f filtriert, gut ausgewaschen und getrocknet. In diesem Zustande
er das reine Ferrosulfophosphat.

Eigenschaften: Das Ferrosulfophosphat bildet tief schwarz
bte Krystallblättchen, welche die Haut, wie Graphit, glänzend
schwarz färben. Es brennt unter Zurücklassung einer braunen
e und unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid, ohne zu
elzen, und färbt die Flamme des Bunsenschen Brenners fahl-
. Beim Glühen über dem Gebläse, unter möglichstem Luft-
lufs, zersetzt es sich in Phosphorpentasulfid und Einfachschwefel-
, welch letzteres im Tiegel zurückbleibt, während sich das
re verflüchtigt. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther,
efelkohlenstoff und Eisessig, ebenso in Salzsäure, zersetzt sich
Salpetersäure, Königswasser und einem Gemisch von Salpeter-
: und Brom, wird von verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen
angegriffen und liefert mit konzentrierter Schwefelsäure Schweflig-
anhydrid. Kali oder Ammoniumhydroxyd wirken auf das Sulfo-
phat nicht ein.

Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die fein
ebene Substanz mit Salpetersäure und etwas Brom übergossen
das Gemisch längere Zeit sich selbst überlassen. Dann wurde
erhaltene Lösung bis zur Trocknis eingedampft, die trockene
e mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt, darauf die Schwefel-
: mit Chlorbaryum gefällt, das erhaltene Baryumsulfat abfiltriert
aus dessen Gewicht der Schwefelgehalt des Präparates bestimmt.
auf wurde das überschüssig verwendete Chlorbaryum durch
efelsäure entfernt und das Filtrat vom zweiten Baryumsulfat
Ammoniak übersättigt, wodurch phosphorsaures Eisenoxyd
and. Dieses wurde durch einen Zusatz von Schwefelammonium
chwefeleisen und phosphorsaures Ammonium übergeführt. Das
efeleisen filtrierte ich ab, wandelte es mit Königswasser in
achlorid um und versetzte dieses mit Ammoniak. Das hierdurch

gefällte Eisenhydroxyd wurde durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt, aus dessen Menge sich der Eisengehalt der Substanz ergab. Aus dem Filtrat vom Schwefeleisen wurde durch einen Zusatz von Magnesiamischung phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, diese durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia umgewandelt und aus deren Menge der Phosphorgehalt des Sulfophosphats berechnet.

Resultate der Analyse: Die Resultate der Analyse sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $Fe_2P_2S_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.4911 g Fe_2O_3	0.4918 g Fe_2O_3	34.38 % Fe	34.43 % Fe	34.54 % Fe
0.4483 g $Mg_2P_2O_7$	0.4145 g $Mg_2P_2O_7$	12.53 % P	12.42 % P	12.76 % P
3.8276 g $BaSO_4$	3.8407 g Ba_2SO_4	52.63 % S	52.81 % S	52.70 % S
		99.54 %	99.66 %	100.00 %

8. Über die Bildung von krystallisiertem Eisendisulfid (Schwefelkies) durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf wasserfreies Eisenchlorid.

Als ich zum Zweck der Darstellung von Ferrisulfophosphat, $\overset{VI}{Fe_2}P_2S_8$, Phosphorpentasulfid auf wasserfreies Eisenchlorid einwirken liefs, erhielt ich nicht dieses Produkt, sondern neben Thiophosphorylchlorid Eisenchlorür und Schwefelkies; die Reaktion war also nicht im Sinne der Gleichung: $Fe_2Cl_6 + 2P_2S_5 = \overset{VI}{Fe_2}P_2S_8 + 2PSCl_3$, sondern nach der Gleichung:

$$3Fe_2Cl_6 + 2P_2S_5 = 3FeCl_2 + 3FeS_2 + 4PSCl_3$$

verlaufen. Ich habe über diesen Prozefs bereits in den *Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft* eine Abhandlung veröffentlicht.[1]

Der nach diesem Verfahren gewonnene Schwefelkies bestand aus kleinen, losen Kryställchen, welche einen hohen Glanz und die bekannte messinggelbe Farbe des natürlich vorkommenden Schwefelkieses besafsen.

Am schönsten erhielt ich diese Kryställchen auf folgendem Wege: Ich zerrieb 50 g wasserfreies Eisenchlorid möglichst fein

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 37 ff.

ıd mengte das Pulver mit 25 g fein gepulvertem Phosphorpenta
ılfid. Nach der zweiten oben erwähnten Gleichung würden für
) g Eisenchlorid 22.82 g Phosphorpentasulfid genügt haben. Das
nige Gemenge der beiden Substanzen brachte ich in eine tubulierte
lasretorte von ungefähr 100 bis 150 ccm Inhalt, setzte dieselbe
einen eisernen Topf, dessen Gröfse so gewählt war, dafs die
etorte vom Boden, sowie von den Wänden desselben circa 4 cm
ostand, schüttete den leeren Raum mit Sand aus und erhitzte nun
en Topf mit Hilfe eines BUNSENschen Dreibrenners. Nach Er-
ärmung des Sandes leitete sich die Reaktion schnell ein, und es
egann in reichlicher Menge Thiophosphorylchlorid zu destillieren,
elches in einer am Retortenhalse befestigten Vorlage aufgefangen
urde. Sobald die Entwickelung des Thiophosphorylchlorids schwächer
ı werden begann, was nach ungefähr 2 Stunden der Fall war, nahm
ı die Retorte aus dem Topfe heraus und erhitzte sie nunmehr
einem Drahtnetz so lange mit Hilfe eines Dreibrenners weiter,
die Destillation des Thiophosphorylchlorids vor sich ging. Dies
noch circa 1 Stunde lang der Fall. Darauf liefs ich die Retorte
alten. An den Wänden derselben befand sich stets etwas Phosphor-
ıtasulfid in Form gelber, durchsichtiger Massen, am Boden aber
eine grauweifse Substanz, welche mit einer schwarzen Kruste
rzogen war. Diese Kruste war um so dicker, je eher das Er-
:en unterbrochen wurde. Es stellte sich heraus, dafs die grau-
fse Substanz aus einem innigen Gemenge von Eisenchlorür und
wefelkieskryställchen, die schwarze Kruste aus unzersetztem Eisen-
rid und Phosphorpentasulfid bestand. An der Berührungsstelle
Kruste und der grauweifsen Masse waren immer besonders
hlich Schwefelkieskryställchen ausgeschieden. Ich zerschlug nun
Retorte, trennte die schwarze Rinde möglichst vollständig von
grauweifsen Masse und behandelte die letztere in einer Porzellan-
ale mit Wasser. Hierin löste sich das Eisenchlorür leicht auf,
es blieben die Schwefelkieskryställchen mit Verunreinigungen
engt zurück. Um letztere zu entfernen, gofs ich den Inhalt
Schale auf ein Sieb und spülte die Schwefelkieskryställchen
rch die Maschen desselben hindurch. Darauf trennte ich die
yställchen von noch vorhandenen Beimengungen durch wiederholtes
hlämmen. Hierdurch wurde auch das Eisenchlorür entfernt. Schliefs-
:h liefs ich das die Kryställchen benetzende Wasser freiwillig ver-
unsten. Die Ausbeute an Schwefelkies war bei Beachtung des
eschriebenen Verfahrens stets eine gute. Durch das Sieben und

durch den Schlämmprozefs ging leider eine beträchtliche Menge des Präparates verloren.

Die nach der angegebenen Methode erhaltenen Schwefelkies-krystalle erweisen sich unter dem Mikroskop als äufserst scharf und ringsum ausgebildet und zeigen auf den Flächen nicht selten Streifung oder auch Ätzfiguren. Sie bilden Pentagondodekaeder oder Würfel oder Kombinationsformen des Pentagondodekaeders mit dem Würfel, wobei entweder das Pentagondodekaeder oder der Würfel vorherrscht, oder Kombinationsformen des Pentagondodekaeders mit dem Oktaeder, wobei wiederum die erste oder die zweite Form vorwaltet. Auch wurde der Würfel in Kombination mit dem Dyakisdodekaeder beobachtet, und sicher ist die Zahl der auftretenden Kombinationsformen hiermit noch nicht erschöpft.

Zwei Analysen der möglichst von fremden Beimengungen befreiten Krystalle ergaben einen Eisengehalt von 46.27%, bezw. von 46.34% und einen Schwefelgehalt von 53.54%, bezw. 53.31%, während der Formel des Eisenkieses, FeS_2, 46.64% Eisen und 53.36% Schwefel entsprechen.

9. Über das normale Nickelsulfophosphat, $Ni_3P_2S_8$.

Darstellung. Während das normale Mangan- und Ferro-sulfophosphat aus Phosphorpentasulfid und dem entsprechenden Metallsulfid gewonnen worden war, stellte ich das normale Nickel-sulfophosphat aus dem Nickelchlorid und Phosphorpentasulfid her. Es geschah dies deshalb, weil sich gezeigt hatte, dafs das auf nassem Wege bereitete Schwefelnickel sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wurde, ferner weil die Einwirkung des Schwefelnickels auf Phosphorpentasulfid nur unvollkommen erfolgte, dem Reaktions-produkt, trotz der Verwendung eines grofsen Überschusses von Phosphorpentasulfid, Schwefelnickel beigemengt blieb, und weil das Metallsulfid nicht, wie beim Mangan- und Ferrosulfophosphat, durch Behandeln der Masse mit verdünnter Salzsäure entfernt werden konnte.

Das zur Gewinnung des Nickelsulfophosphats erforderliche wasserfreie Nickelchlorür stellte ich mir durch Erhitzen des wasserhaltigen krystallisierten Chlornickels dar. Zur Bereitung von 50 g normalem Nickelsulfophosphat wog ich mir, von der Gleichung

$$\underset{78.61\,g}{\overset{388.02}{3NiCl_2}} + \underset{89.89\,g}{\overset{443.64}{2P_2S_5}} = \underset{100\,g}{\overset{493.56}{Ni_3P_2S_8}} + \underset{68.50\,g}{\overset{338.10}{2PSCl_3}}$$

ausgehend, die theoretischen Mengen Nickelchlorür und Phosphor-pentasulfid, also 39.30 g, bezw. 44.94 g ab und erhitzte das Gemenge

in einer Glasretorte. Hierbei destillierte Thiophosphorylchlorid, aber auch Phosphorpentasulfid ab, ein Beweis, dafs die Umsetzung nicht genau nach obiger Gleichung erfolgte, und es hinterblieb schliefslich in der Retorte eine schwarze, ungeschmolzene, aus Krystallblättchen bestehende Masse, welche neben Nickelsulfophosphat unzersetztes Chlornickel enthielt. Um sie von letzterem zu befreien, wurde sie mit Wasser, dem Salzsäure zugesetzt worden war, längere Zeit erwärmt, der Rückstand darauf filtriert, gut aus gewaschen und getrocknet. Er bestand nun aus reinem Nickelsulfophosphat.

Eigenschaften: Das normale Nickelsulfophosphat bildet braunschwarze, halb metallisch glänzende Krystallschuppen, welche die Haut braunschwarz färben. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es, ohne zu schmelzen, mit fahlweifser Flamme unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid. Über dem Gebläse bei möglichstem Luftabschlufs in einem Porzellantiegel geglüht, zersetzt es sich in Phosphorpentasulfid und Schwefelnickel. Letzteres bleibt im Tiegel in Form von schönen, messinggelben, metallisch glänzenden, kleinen Kryställchen zurück. Das Nickelsulfophosphat ist im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, wird durch Salpetersäure, Königswasser, ebenso durch ein Gemisch von Salpetersäure und Brom zersetzt und liefert, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, Schwefligsäureanhydrid. Ammoniumhydroxyd, bezw. Kalilauge werden durch das Nickelsulfophosphat beim Erwärmen grünlich bzw. braun gefärbt.

Gang der Analyse: Das Nickelsulfophosphat wurde in folgender Weise analysiert: Zur Nickel- und Phosphorbestimmung wurde eine Probe mit Natronsalpeter und Natriumkarbonat im Platintiegel eingeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand auf ein Filtrum gebracht und durch Glühen in Nickeloxyd umgewandelt, aus dessen Gewicht sich der Nickelgehalt der Verbindung ergab. Das Filtrat des Rückstandes wurde mit Salzsäure angesäuert, darauf mit Ammoniumhydroxyd übersättigt und dann die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. Aus dem Ammoniummagnesiumphosphat wurde Magnesiumpyrophosphat hergestellt und aus dessen Menge der Phosphorgehalt des Sulfophosphats bestimmt. Zur Ermittelung des Schwefelgehaltes zersetzte ich eine neue Probe der Substanz mit Salpetersäure und Brom, dampfte die Lösung zur Trocknis ab, nahm den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, fällte aus dieser Lösung darauf mit Chlorbaryum Baryumsulfat und berechnete aus dem Gewicht desselben den Schwefelgehalt der Verbindung.

Resultate der Analyse. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse: I	II	Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz: I	II	Nach der Formel $Ni_3P_2S_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
0.4570 g NiO	0.4582 g NiO	35.92% Ni	36.01% Ni	35.62% Ni
0.4261 g $Mg_2P_2O_7$	0.4290 g $Mg_2P_2O_7$	11.91% P	11.99% P	12.55% P
3.7913 g $BaSO_4$	3.7760 g $BaSO_4$	52.13% S	51.92% S	51.83% S
		99.96%	99.92%	100.00%

10. Über das normale Cadmiumsulfophosphat, $Cd_3P_2S_8$.

Darstellung: Das normale Cadmiumsulfophosphat wurde von mir durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Chlorcadmium und auf Schwefelcadmium gewonnen, wobei sich herausstellte, dafs die Verwendung des letzteren Körpers besser, als die Benutzung des ersteren zum Ziele führte.

Bei der Darstellung des normalen Cadmiumsulfophosphats aus Chlorcadmium und Phosphorpentasulfid, welche in keiner Weise zu empfehlen ist, ging ich von der Gleichung:

$$\underset{83.83g}{\overset{547.02}{3CdCl_2}} + \underset{67.98g}{\overset{443.64}{2P_2S_5}} = \underset{100g}{\overset{652.56}{Cd_3P_2S_8}} + \underset{51.81g}{\overset{338.10}{2PSCl_3}}$$

aus und erhitzte zur Gewinnung von 50 g des Präparates 41.92 g wasserfreies Chlorcadmium mit 33.99 g Phosphorpentasulfid in eine Glasretorte. Hierbei destillierte nur wenig Thiophosphorylchlorid dafür aber eine grofse Menge Phosphorpentasulfid ab. Die Einwirkung des Chlorcadmiums auf das Phosphorpentasulfid fand also nur teilweise statt. Schliefslich blieb in der Retorte eine Masse zurück, welche unten gelb, in den oberen Teilen aber weifs gefärbt aussah. Sie war pulverförmig und nicht geschmolzen. Die gelben Teile, welche etwa die Hälfte der ganzen Masse ausmachten, waren krystallinisch und bestanden, wie durch die Analyse festgestellt wurde, dem Wesen nach aus Cadmiumsulfid. Die oberen weifsen Teile setzten sich, wie gleichfalls durch die Analyse ermittelt wurde, aus einem Gemisch von Cadmiumsulfophosphat mit Chlorcadmium zusammen. Ich befafste mich nicht damit, die letzten beiden Körper von einander zu trennen, sondern versuchte es, das normale Cadmium-

sulfophosphat aus Schwefelcadmium und Phosphorpentasulfid zu bereiten. Hierbei erhielt ich bedeutend bessere Resultate, als bei Anwendung des Chlorcadamiums.

Unter Zugrundelegung der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} 430.74 & & 221.82 & & 652.56 \\ 3CdS & + & P_2S_5 & = & Cd_3P_2S_8 \\ 66.01g & & 33.99g & & 100g \end{array}$$

mengte ich zur Gewinnung von 50 g Cadmiumsulfophosphat 33 g Schwefelcadmium mit doppelt soviel Phosphorpentasulfid, als der Rechnung entspricht, also mit 33.99 g, und erhitzte das Gemisch in einer Glasretorte. Beim Erwärmen wurde der anfangs gelb gefärbte Inhalt der Retorte weifs, und es destillierte der Überschufs des Phosphorpentasulfids ab. Dies geschah in der Weise, dafs sich auf dem festen Gemisch flüssiges Phosphorpentasulfid ansammelte und von hier aus erst verflüchtigte. Als alles überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid entfernt war und die in der Retorte befindliche Masse auch auf der Oberfläche rein weifs aussah, hörte ich mit dem Erhitzen auf, liefs die Retorte erkalten und entfernte den Inhalt aus derselben. Bei Betrachtung des Produktes mit der Lupe zeigte sich, dafs es noch geringe Mengen Cadmiumsulfid enthielt. Um letzteres zu entfernen, erwärmte ich den erhaltenen Körper vorsichtig mit verdünnter Salzsäure — konzentrierte Salzsäure hätte alles gelöst — brachte darauf den Rückstand auf ein Filtrum, wusch ihn gut aus und trocknete ihn. Er war reines normales Cadmiumsulfophosphat.

Eigenschaften: Das Cadmiumsulfophosphat bildet weifse, glänzende Krystallschuppen, welche sich fettig wie Speckstein anfühlen. Es färbt die Flamme fahlweifs, kommt bei starkem Erhitzen teilweise zum Schmelzen und hinterläfst einen Körper, welcher in der Hitze rot, in der Kälte aber gelb aussieht. Beim Glühen über dem Gebläse unter Luftabschlufs zersetzt es sich in Cadmiumsulfid und Phosphorpentasulfid. Diese Eigenschaft erklärt das Auftreten des Cadmiumsulfids bei der Darstellung des Cadmiumsulfophosphats aus Cadmiumchlorid und Phosphorpentasulfid. Es bildet sich hierbei wohl zunächst das Cadmiumsulfophosphat, dieses aber wird dann bei höherer Temperatur in seine Komponenten zersetzt, so dafs nur die oberen Teile der Retorte, welche der Hitze weniger ausgesetzt sind, noch unzersetztes Cadmiumsulfophosphat enthalten, die unteren aber dem Wesen nach aus Cadmiumsulfid bestehen. Das Cadmiumsulfophosphat ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter

Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, löst sich langsam in erwärmter Salpetersäure, schneller in erhitztem Königswasser, leicht in einem Gemisch von Salpetersäure und Brom, entwickelt, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, schweflige Säure und wird von verdünnter Schwefelsäure nur sehr wenig angegriffen. Es färbt sich, mit Kalilauge erwärmt, gelb, während Ammoniak ohne Einwirkung auf dasselbe ist.

Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die fein geriebene Substanz in einem ERLENMEYERschen Kölbchen mit Wasser, Salpetersäure und Brom behandelt, wobei leicht völlige Lösung eintrat. Die Lösung wurde darauf von dem überschüssig verwendeten Brom durch Erhitzen befreit, dann in ein Becherglas gespült, zur Trocknis eingedampft und der Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt. Durch eine Probe der so hergestellten Lösung leitete ich Schwefelwasserstoff, filtrierte das hierdurch entstandene Schwefelcadmium auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filtrum ab und bestimmte hieraus den Cadmiumgehalt des Präparates. Das Filtrat vom Schwefelcadmium übersättigte ich mit Ammoniumhydroxyd und fällte dann mit Magnesiamischung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat. Dieses wandelte ich durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat um und berechnete aus dem Gewichte desselben den Phosphorgehalt der untersuchten Verbindung. Zu einer neuen Probe der nach obiger Methode bereiteten Lösung fügte ich Chlorbaryum, wodurch die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt wurde. Dieses filtrierte ich ab und benutzte es zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Cadmiumsulfophosphates.

Resultat der Analyse: Bei der Analyse erhielt ich die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $Cd_3P_2S_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.6550 g CdS	0.6542 g CdS	50.91 % Cd	50.85 % Cd	51.31 % Cd
0.3524 g $Mg_2P_2O_7$	0.3545 g $Mg_2P_2O_7$	9.85 % P	9.91 % P	9.49 % P
2.8342 g $BaSO_4$	2.8297 g $BaSO_4$	38.97 % S	38.91 % S	39.20 % S
		99 73 %	99.67 %	100.00 %

11. Über das normale Bleisulfophosphat, $Pb_3P_2S_8$.

Darstellung: Das normale Bleisulfophosphat erhielt ich durch Einwirkung von Chlorblei auf Phosphorpentasulfid nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{cccc} 831.42 & 443.64 & 936.96 & 338.10 \\ 3PbCl_2 + & 2P_2S_5 = & Pb_3P_2S_8 + & 2PSCl_3 \\ 88.73g & 43.35g & 100g & 36.08g \end{array}$$

Das erforderliche Chlorblei war von mir vorher eingeschmolzen und darauf fein gepulvert worden. Zur Bereitung von 50 g Bleisulfophosphat mengte ich 44.37 g Chlorblei mit 25 g Phosphorpentasulfid, also mit etwas mehr des letzteren Körpers, als die Theorie verlangt. Das Gemenge erhitzte ich in bekannter Weise in einer Glasretorte. Es destillierte hierbei eine reichliche Menge Thiophosphorylchlorid und etwas Phosphorpentasulfid ab, und es blieb in der Retorte ein sandiges, gelbgrün gefärbtes Produkt zurück, welches an den Stellen, an denen die Hitze am meisten gewirkt hatte, halb geschmolzen erschien und an einzelnen Stellen kleine, braune, teilweise auch violett aussehende Kryställchen zeigte. Als ich einen Teil dieser Masse in einem Reagenzglase erhitzte, entwickelte sich noch Thiophosphorylchlorid, ein Beweis, dafs die zum Erhitzen der Retorte verwendete Wärme zur völligen Beendigung der Reaktion nicht hinreichend gewesen war. Ich pulverte daher das Produkt, brachte das Pulver in einen Biskuittiegel und erhitzte es über einer Gebläselampe. Hierbei schmolz es unschwer unter Entwickelung eines weifsen Rauches zusammen. Als keine Rauchentwickelung mehr stattfand, hörte ich mit dem Erhitzen auf und liefs den Tiegel langsam erkalten. Der Inhalt desselben war jetzt das reine normale Bleisulfophosphat.

Eigenschaften: Das normale Bleisulfophosphat bildet eine radialfaserige Masse, welche Metallglanz besitzt und etwa so wie Antimonium crudum aussieht. Es liefert beim Zerreiben ein grüngelbes Pulver. Es läfst sich in der Flamme eines Bunsenschen Einbrenners nur schwierig schmelzen, kommt aber leicht über der Flamme eines Gebläses zum Flufs. Es färbt hierbei die Flamme, unter gleichzeitiger Bildung von schwefliger Säure, fahlweifs. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung, beim Erwärmen mit Salpetersäure unter Schwefelabscheidung und beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid, löst sich im Königs-

wasser völlig auf, wird von Ammoniak nicht angegriffen, von konzentrierter Kalilauge aber geschwärzt.

Gang der Analyse: Die Analyse wurde folgendermafsen ausgeführt: Ich behandelte die fein gepulverte Substanz mit Königswasser, wobei sehr bald völlige Lösung eintrat. Diese Lösung wurde unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trocknis abgedampft und darauf der Überschufs der Schwefelsäure abgeraucht. Das hierdurch erhaltene Bleisulfat brachte ich auf ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filtrum, wusch dieses mit alkoholhaltigem Wasser aus, trocknete es darauf und ermittelte schliefslich aus dessen Menge den Bleigehalt der Substanz. Das Filtrat vom Bleisulfat wurde dann durch Abdampfen vom Alkohol befreit, hierauf mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamischung versetzt. Die auf diese Weise erzeugte phosphorsaure Ammoniakmagnesia wurde auf ein Filtrum gebracht, durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia umgewandelt und aus dieser der Phosphorgehalt des Präparats bestimmt. Der Schwefelgehalt des Bleisulfophosphats wurde nicht direkt ermittelt, sondern aus dem Verluste berechnet.

Resultate der Analyse: Die folgende Tabelle erhält die bei der Analyse erhaltenen Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse: I	II	Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz: I	II	Nach der Formel $Pb_3P_2S_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
0.9742 g $PbSO_4$	0.9770 g $PbSO_4$	66.53% Pb	66.72% Pb	66.09% Pb
0.2475 g $Mg_2P_2O_7$	0.2435 g $Mg_2P_2O_7$	6.92% P	6.81% P	6.61% P
		(26.55% S)	(26.47% S)	27.30% S
		100.00%	100.00%	100.00%

12. Über das normale Thallosulfophosphat, Tl_3PS_4.

Darstellung: Zur Gewinnung des normalen Thallosulfophosphats erwies sich das Schwefelthallium als besonders geeignet. Dieses wurde in der Weise hergestellt, dafs ich eine Thallosulfatlösung mit Schwefelammonium fällte, den schwarzbraunen Niederschlag abfiltrierte, trocknete und dann in einem Porzellantiegel einschmolz. Nach dem Abkühlen wurde die erhaltene, blätterige Masse

zepulvert. Zur Bereitung von 50 g normalem Thallosulfophosphat nengte ich darauf 42.77 g des Pulvers mit 14.46 g Phosphorpentasulfid und erhitzte das Gemisch in einer Retorte. Bei der Berechıung der angegebenen Gewichte war ich von der Gleichung:

$$\begin{matrix} 1312.14 & & 221.82 & & 1533.96 \\ 3Tl_2S & + & P_2S_5 & = & 2Tl_3PS_4 \\ 85.54g & & 14.46g & & 100g \end{matrix}$$

ausgegangen und hatte, wie aus derselben ersichtlich ist, doppelt so viel Phosphorpentasulfid verwendet, als nötig gewesen wäre. Während bei der Gewinnung der bisher erwähnten Sulfophosphate die Einwirkung des Sulfids resp. Chlorids auf das Phosphorpentasulfid nmerklich verlief, vollzog sich hier die Reaktion mit solcher Heftigeit, dafs sofort der gröfste Teil des Retorteninhalts flüssig wurde ıd ein Teil Phosphorpentasulfid gasförmig durch den Retortenls entwich. Bei weiterem Erhitzen destillierte der gröfste Teil s überschüssig verwendeten Phosphorpentasulfids ab, und es blieb der Retorte eine Flüssigkeit zurück, welche beim Abkühlen zu ıer gelben, muschelig brechenden, amorphen Masse erstarrte. Da ıe Probe derselben beim Erhitzen im Reagenzglase noch Phosphorntasulfid abgab, so wurde die Hauptmasse in einem Porzellangel über einem Gebläse längere Zeit erhitzt, darauf der Tiegel ein vorher hoch erhitztes Sandbad gestellt und langsam erkalten lassen. Hierdurch erstarrte der Inhalt des Tiegels krystallinisch. r war das reine Thallosulfophosphat.

Eigenschaften: Das normale Thallosulfophosphat ist ein lätterig krystallinischer Körper von gelber Farbe. Es liefert beim erreiben ein ebenso aussehendes Pulver, schmilzt leicht und färbt ie Flamme grün. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, enzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, zersetzt sich beim Erhitzen it Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von chwefelwasserstoff, löst sich in erwärmter Salpetersäure, ebenso im önigswasser und in einem Gemisch von Salpetersäure und Brom, duziert konzentrierte Schwefelsäure beim Erhitzen zu Schwefligureanhydrid und wird von Ammoniumhydroxyd nicht angegriffen, ährend es von konzentrierter Kalilauge geschwärzt wird.

Gang der Analyse. Das Thallosulfophosphat analysierte ich ie folgt: Ich spülte die fein gepulverte Substanz in ein Erlenmeyersches Kölbchen, übergofs sie mit konzentrierter Salpetersäure und etwas Brom und liefs sie dann eine Stunde lang ruhig stehen. Darauf wurde das überschüssig verwendete Brom durch vorsichtiges

Erwärmen des Kölbchens entfernt, dann dessen Inhalt in ein Becherglas gespült und unter Zusatz von Salzsäure so weit eingedampft, bis eine sirupartige Masse im Glase entstanden war. Diese wurde mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt. Zur Bestimmung des Thallium- und Phosphorgehaltes leitete ich dann durch eine so bereitete Lösung schweflige Säure, um das Thallisalz in das Thallosalz überzuführen, liefs darauf die Flüssigkeit längere Zeit ruhig stehen, erhitzte sie dann bis zur völligen Entfernung der schwefligen Säure und versetzte sie hierauf mit Schwefelammonium. Das auf diese Weise gefällte Schwefelthallium wurde auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum gebracht und aus der erhaltenen Menge desselben der Thalliumgehalt des Thallosulfophosphats berechnet. Das Filtrat vom Thalliumsulfid versetzte ich, ohne dafs das Schwefelammonium vorher zerstört worden wäre, mit Magnesiamischung, filtrierte die erhaltene phosphorsaure Ammoniakmagnesia ab, führte sie durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia über und ermittelte aus deren Menge den Phosphorgehalt des Präparates. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurde eine zweite Probe der nach oben angegebener Methode hergestellten Lösung mit Chlorbaryum versetzt, das Baryumsulfat filtriert, getrocknet und gewogen und aus dessen Gewicht der Schwefelgehalt des Sulfophosphats berechnet.

Resultate der Analyse: Die Analyse lieferte folgende Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse: I	II	Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz: I	II	Nach der Formel Tl_3PS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
0.8525 g Tl_2S	0.8610 g Tl_2S	79.01 % Tl	79.80 % Tl	79.28 % Tl
0.1517 g $Mg_2P_2O_7$	0.1532 g $Mg_2P_2O_7$	4.24 % P	4.28 % P	4.04 % P
1.2310 g $BaSO_4$	1.1788 g $BaSO_4$	16.93 % S	16.21 % S	16.68 % S
		100.18 %	100.29 %	100.00 %

13. Über das normale Stannosulfophosphat, $Sn_3P_2S_8$.

Darstellung: Ausgehend von der Gleichung:

$$\begin{matrix} 565.62 & & 443.64 & & 671.16 & & 338.10 \\ 3SnCl_2 & + & 2P_2S_5 & = & Sn_3P_2S_8 & + & 2PSCl_3 \\ 84.27g & & 66.10g & & 100g & & 50.37g \end{matrix}$$

te ich dieses Sulfophosphat durch Einwirkung von wasserfreiem chlorür auf Phosphorpentasulfid her. Das hierzu erforderliche chlorür war aus frisch bereitetem, krystallisiertem Zinnchlorür, $_2 + 2H_2O$, durch Erhitzen gewonnen worden. Zur Bereitung 50 g Stannosulfophosphat mischte ich 42.14 g gepulvertes Zinn- :ür mit 35 g Phosphorpentasulfid, also nur mit etwas mehr des eren Körpers, als nach der Rechnung notwendig war, und er- e das Gemenge in bekannter Weise in einer Glasretorte. ndem Thiophosphorylchlorid in reichlicher Menge und auch etwas sphorpentasulfid abdestilliert war, blieb in der Retorte eine se zurück, welche aus neben einander gelagerten Krystallblättchen and, die bei der Berührung leicht zu einem sandigen Pulver elen. Sie hatten ungefähr die Farbe des durch Schwefelwasser- gefällten Einfachschwefelzinns. Beim Erhitzen einer Probe elben in einem Reagenzglase bildete sich noch Thiophosphoryl- rid, ein Beweis, dafs die Einwirkung des Zinnchlorürs auf das sphorpentasulfid noch keine vollständige gewesen war. Es wurde r die Hauptmasse in einem Biskuittiegel über einer Gebläse- e erhitzt, wobei sich eine Menge eines weifsen Rauches bildete der Inhalt des Tiegels zum Schmelzen kam. Als die Rauch- ickelung aufgehört hatte, wurde das Glühen des Tiegels unter- hen und letzterer erkalten gelassen. Sein Inhalt war nunmehr reine normale Stannosulfophosphat.

Eigenschaften: Das Stannosulfophosphat bildet eine bleigrau ehende, metallisch glänzende Masse. Es zeigt ein strahlig kry- inisches Gefüge und giebt beim Zerreiben ein gelbes Pulver. chmilzt in der Flamme eines Bunsenschen Einbrenners, brennt bei mit fahler Flamme und entwickelt gleichzeitig Schwefligeanhydrid. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefel- enstoff, Benzol und Eisessig, ebenso in verdünnter Salzsäure verdünnter Schwefelsäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure tzt, zersetzt es sich unter Entwickelung von Schwefligsäure- drid, mit Salpetersäure gekocht, unter Bildung roter Dämpfe. n, Königswasser, Kali- und Natronlauge, ebenso Ammonium- roxyd wirken auf das Stannosulfophosphat gleichfalls zerlegend ein.

Gang der Analyse: Analysiert wurde das Präparat folgender- sen: Ich pulverte zunächst einen Teil desselben, brachte das ver in ein Erlenmeyersches Kölbchen und übergofs es dann konzentrierter Salpetersäure und Brom. Hierdurch wurde es ht aufgeschlossen. Nach etwa einer Stunde spülte ich den Inhalt

des Kölbchens, welcher noch freies Brom enthielt, in ein Becherglas und übersättigte ihn hierin mit Ammoniak, wobei ein weifser Niederschlag entstand. Nunmehr leitete ich in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, wobei, bis auf einige schwarze Flocken, völlige Lösung des Niederschlages eintrat und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annahm. Ich versetzte darauf die Lösung mit Schwefelsäure, wodurch Schwefelzinn gefällt wurde. Dieses filtrierte ich ab, trocknete es, wandelte es durch Erhitzen in Zinnsäure um und berechnete aus deren Menge den Zinngehalt des Stannosulfophosphats. Das vom Schwefelzinn befreite Filtrat wurde dann bis zur völligen Entfernung des Schwefelwasserstoffes erhitzt, auf ein mäfsiges Volumen eingedampft, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamischung versetzt. Hierdurch entstand phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Diese wurde filtriert, durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt und aus deren Menge der Phosphorgehalt der Verbindung ermittelt. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes schlofs ich eine neue Probe der fein zerriebenen Substanz mit Natronsalpeter und Soda im Platintiegel auf, zersetzte die Schmelze mit Salpetersäure, dampfte auf dem Wasserbade zur Trocknis ein, filtrierte darauf die entstandene Zinnsäure ab, behandelte das Filtrat mit Salzsäure, dampfte abermals im Wasserbade bis zur Trocknis ein, löste darauf die trockene Masse mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auf und fällte aus dieser Lösung mit Chlorbaryum Baryumsulfat. Letzteres wurde auf einem Filtrum gesammelt, getrocknet, gewogen und zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Stannosulfophosphats benutzt.

Resultat der Analyse: Bei der Analyse wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate gefunden:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $Sn_2P_2S_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz
I	II	I	II	
0.6713 g SnO_2	0.6700 g SnO_2	52.82% Sn	52.72% Sn	52.65% Sn
0.3345 g $Mg_2P_2O_7$	0.3330 g $Mg_2P_2O_7$	9.35% P	9.31% P	9.23% P
2.7580 g $BaSO_4$	2.7665 g $BaSO_4$	37.92% S	38.04% S	38.12% S
		100.09%	100.07%	100.00%

14. Versuche zur Darstellung des normalen Stannisulfophosphats, $Sn_3P_4S_{16}$.

Da das Zinnsulfid, SnS_2, wie das Phosphorpentasulfid das Anhydrid einer fosäure ist, so lag die Vermutung nahe, dafs es nicht gelingen würde, ein nnisulfophosphat zu erhalten. Diese Vermutung wurde durch den Versuch tätigt. Bei der Einwirkung des Stannisulfids, welches aus einer Lösung von nchlorid durch Schwefelwasserstoff gefällt und darauf getrocknet worden war, Phosphorpentasulfid bildete sich nicht Stanni-, sondern Stannosulfophosphat; Reaktion erfolgte also nicht nach der Gleichung:

$$3SnS_2 + 2P_2S_5 = Sn_3P_4S_{16},$$

ıdern vielmehr nach der Gleichung:

$$3SnS_2 + P_2S_5 = Sn_3P_2S_8 + 3S.$$

Dafs das erhaltene Produkt das Stannosulfophosphat war, bestätigte schon sen Aussehen, ergab aber auch eine Schwefelgehaltsbestimmung desselben. se lieferte 38.57% Schwefel. Theoretisch enthält das Stannosulfophosphat 12% dieses Körpers. Das Stannisulfophosphat hätte 51.74% Schwefel eben müssen.

Als wasserfreies Zinnchlorid, $SnCl_4$, und Zinnbromid, $SnBr_4$, mit Phosphortasulfid erhitzt wurden, destillierten die ersten beiden Körper ab, ohne auf Phosphorpentasulfid eingewirkt zu haben.

15. Über das normale Wismutsulfophosphat, $BiPS_4$.

Darstellung. Es gelang sehr leicht, das Wismutsulfophosphat rch Einwirkung von Wismutchlorid auf Phosphorpentasulfid nach gender Gleichung zu erhalten:

$$\begin{array}{cccc} 313.61 & 221.82 & 366.38 & 169.05 \\ BiCl_3 + & P_2S_5 = & BiPS_4 + & PSCl_3 \\ 85.60\,g & 60.54\,g & 100\,g & 46.14\,g \end{array}$$

Zur Darstellung von 50 g des Präparates wurden 42.80 g fein riebenes, wasserfreies Wismuttrichlorid mit 40 g Phosphorpentafid, also mit ca. 10 g mehr, als die Rechnung verlangt, gemischt l das Gemenge in einer Retorte erhitzt. Zunächst destillierte rbei Thiophosphorylchlorid ab, dann verflüchtigte sich das überüssig angewendete Phosphorpentasulfid, und in der Retorte blieb e dunkel gefärbte Flüssigkeit zurück, welche beim Abkühlen zu er grauen Masse, dem reinen Wismutsulfophosphat, erstarrte.

Eigenschaften: Das Wismutsulfophosphat bildet eine krylinische Masse von schwarzgrauer Farbe, besitzt einen blätterigen ıch und hat etwa das Aussehen des Antimonium crudum. Es fert beim Zerreiben ein Pulver, welches die Farbe des roten osphors besitzt. In der Flamme eines Bunsenschen Brenners

schmilzt es zunächst und verbrennt dann unter Entwickelung von schwefliger Säure mit fahler Flamme. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig und verdünnter Schwefelsäure, zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung, beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Erzeugung von schwefliger Säure, in Salpetersäure unter Bildung roter Dämpfe und im Königswasser unter Schwefelabscheidung. Im Wasser suspendiert und mit Brom und Salpetersäure versetzt, löst es sich vollkommen auf. Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak wirken auf das Wismutsulfophosphat gleichfalls zersetzend ein.

Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die fein gepulverte Substanz in ein Erlenmeyersches Kölbchen gespült, mit Salpetersäure und Brom übergossen und nunmehr zwölf Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Verflüchtigung des überschüssig verwendeten Broms völlige Lösung der Substanz eintrat. Die Lösung wurde darauf in ein Becherglas gespült und zur Entfernung der Salpetersäure im Wasserbade unter Salzsäurezusatz zur Trocknis abgedampft. Dann löste ich die trockene Masse unter Zusatz von Salzsäure wieder in Wasser auf und übergoſs die Lösung mit frisch bereitetem, starkem Schwefelwasserstoffwasser. Hierdurch bildete sich Schwefelwismut. Dieses wurde abfiltriert, vom Filtrum in ein Becherglas gespült, mit Salzsäure, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, durch Erwärmen gelöst, aus dieser Lösung durch Wasser Wismutoxychlorid gefällt und dessen Gewicht bestimmt. Aus dem Filtrat von Schwefelwismut entfernte ich darauf zunächst den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen der Flüssigkeit, fällte dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, filtrierte das entstandene Baryumsulfat ab und benutzte dessen Gewicht zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Sulfophosphats. Darauf wurde aus dem Filtrat vom schwefelsauren Baryt der Überschuſs des Chlorbaryums durc Schwefelsäure herausgeschafft, das zweite Baryumsulfat abfiltrie das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und nunmehr die Phosph säure mit Magnesiamischung als Ammoniummagnesiumphosphat ge und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Aus der Menge derse stellte ich den Phosphorgehalt des Präparates fest.

Resultate der Analyse: Die Resultate, welche be Analyse erzielt wurden, waren folgende:

g Substanz lieferte bei der Analyse: I	II	Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz: I	II	Nach der Formel $BiPS_4$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
[illegible]50 g BiOCl	0.7093 g BiOCl	56.52% Bi	56.86% Bi	56.64% Bi
[illegible] 2 g $Mg_2P_2O_7$	0.3025 g $Mg_2P_2O_7$	8.42% P	8.45% P	8.45% P
[illegible]25 g $BaSO_4$	2.5123 g $BaSO_4$	34.68% S	34.54% S	34.91% S
		99.62%	99.85%	100.00%

16. Über das normale Cuprosulfophosphat, Cu_3PS_4.

Darstellung: Wie das Wismutsulfophosphat wurde auch das [illegible]osulfophosphat aus dem Metallchlorid und Phosphorpentasulfid [illegible]nnen. Die zur Herstellung des Präparates nötigen Gewichts-[illegible]en berechnete ich mir aus folgender Gleichung:

$$\begin{array}{cccc} 296.01 & 221.82 & 348.78 & 169.05 \\ 3CuCl + & P_2S_5 = & Cu_3PS_4 + & PSCl_3 \\ 84.87\,g & 63.60\,g & 100\,g & 48.47\,g \end{array}$$

Zur Bereitung von 50 g des Sulfophosphats nahm ich 42.44 g [illegible]ferchlorür und doppelt so viel Phosphorpentasulfid, als die Theorie [illegible]langt, nämlich 63.60 g, und erhitzte das Gemisch in bekannter [illegible]eise in einer Glasretorte. Es destillierte hierbei Thiophosphoryl-[illegible]lorid und das überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid ab, [illegible]d es blieb in der Retorte sofort reines Cuprosulfophosphat zurück. [illegible]s zeigte an der Oberfläche, und da, wo es mit dem Glase in [illegible]erührung gewesen war, eine geringe Menge schwarzer Teile. Diese [illegible]urden durch Abschaben entfernt.

Eigenschaften: Das Cuprosulfophosphat bildet ein gelb-[illegible]aunes Pulver, welches sich sandig anfühlt und aus äufserst kleinen [illegible]ryställchen besteht, Kryställchen, welche so klein sind, dafs sie [illegible]eder mit blofsem Auge, noch mit einer Lupe, sondern nur mit [illegible]dem Mikroskop als solche erkannt werden können. Es verbrennt [illegible] einem offenen Porzellantiegel erhitzt, mit fahler Flamme unter [illegible]ntwickelung von schwefliger Säure, Erzeugung eines weifsen Rauches [illegible]d unter Zurücklassung eines rotbraun gefärbten Körpers. Erhitzt [illegible]an es in einem Porzellantiegel längere Zeit über einem Gebläse [illegible]- es ist hierzu sehr starke Hitze erforderlich —, so wandelt es [illegible]h in diamantglänzende, schwarze Kryställchen um, welche äufserst

scharf begrenzte Ebenen zeigen, und die an den Kanten unter dem Mikroskop rot durchsichtig erscheinen. Sie liefern beim Zerreiben ein rotes Pulver vom Aussehen des rotes Phosphors. Zwei Analysen dieser Kryställchen ergaben: 66.54% bezw. 66.58% Kupfer, 4.67% bezw. 4.64% Phosphor und 29,40% bezw. 29.36% Schwefel. Da das normale Cuprosulfophosphat 54.45% Kupfer, 8.88% Phosphor und 36.67% Schwefel enthält, so ist ersichtlich, dafs sich durch das Glühen der Kupfergehalt erhöht, der Phosphor- und Schwefelgehalt aber vermindert hatte; es war also Phosphorpentasulfid entwichen und die Zersetzung im Sinne der Gleichung: $2Cu_3PS_4 = 3Cu_2S + P_2S_5$ erfolgt. Es gelang durch die Hitze eines Gebläses nicht, sämtliches Phosphorpentasulfid zu verflüchtigen und reines Halbschwefelkupfer als Rückstand zu erhalten. Eine ähnliche Zersetzung des Sulfophosphats in das Metallsulfid und Phosphorpentasulfid war schon bei dem Sulfophosphat des Mangans, Eisens und Nickels, vor allem aber beim Zinksulfophosphat beobachtet worden. Während sich diese aber ziemlich leicht und vollkommen in ihre Komponenten zersetzten, trat die Zerspaltung beim Cuprosulfophosphat nur sehr schwer und unvollkommen ein. Das Cuprosulfophosphat ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig. ebenso in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter und konzentrierter Salpetersäure unter Entwickelung roter Dämpfe, ebenso beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure, desgleichen im Königswasser und in einem Gemisch von Salpetersäure und Brom. Kali, Natron und Ammoniak wirken auf das Cuprosulfophosphat nicht ein.

Gang der Analyse: Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs die Substanz im Wasser suspendiert und mit Salpetersäure und Brom übergossen wurde. Nachdem das Gemisch zwölf Stunden lang sich selbst überlassen worden war, wurde dasselbe erwärmt. Hierbei verflüchtigte sich das überschüssig verwendete Brom, und es trat völlige Lösung ein. Die Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade zur Trocknis eingedampft, die trockene Masse durch Wasser, unter Zusatz von etwas Salzsäure, in Lösung gebracht und aus dieser Lösung die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. das Baryumsulfat abfiltriert, getrocknet und gewogen und aus dessen Menge der Schwefelgehalt des Präparates berechnet. Aus dem Filtrat vom Baryumsulfat wurde der Überschufs des Chlorbaryums durch Schwefelsäure entfernt und in das Filtrat vom zweiten Baryum-

sulfat zur Fällung des Kupfers Schwefelwasserstoff geleitet. Das Kupfer wurde schliefslich als Halbschwefelkupfer bestimmt. Aus dem vom Kupfer befreiten Filtrat wurde die Phosphorsäure, nach Übersättigen desselben mit Ammoniak, mit Magnesiamischung gefällt, das entstandene Ammoniummagnesiumphosphat in bekannter Weise in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und aus dessen Gewicht der Phosphorgehalt des Cuprosulfophosphats ermittelt.

Resultate der Analyse: Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse: I	II	Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz: I	II	Nach der Formel Cu_3PS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
0.6792 g Cu_2S	0.6784 g Cu_2S	54.22% Cu	54.16% Cu	54.45%
0.3223 g $Mg_2P_2O_7$	0.3263 g $Mg_2P_2O_7$	9.01% P	9.12% P	8.88%
2.6895 g $BaSO_4$	2.6815 g $BaSO_4$	36.98% S	36.87% S	36.67%
		100.21%	100.15%	100.00%

17. Versuche zur Darstellung des Cuprisulfophosphats, $Cu_3P_2S_8$.

Ich versuchte, das Cuprisulfophosphat sowohl aus Kupferchlorid, als auch aus Kupfersulfid und Phosphorpentasulfid darzustellen, aber weder der eine noch der andere Weg führte zum gewünschten Ziel. In beiden Fällen entstand Cuprosulfophosphat. Es konnte auch nicht anders sein, denn das Cuprichlorid zersetzt sich beim Erhitzen in Cuprochlorid und Chlor, das Cuprisulfid aber in Cuprosulfid und Schwefel.

Dafs das entstandene Produkt das Cuprosulfophosphat war, zeigte schon dessen Farbe, es wurde dies aber noch durch eine Schwefelbestimmung nachgewiesen. Diese ergab, dafs der Körper 36.89% Schwefel enthielt. Dem Cuprisulfophosphat entspricht aber ein Gehalt von 50.39% Schwefel, während das Cuprosulfophosphat theoretisch 36.67 % Schwefel enthält.

18. Über das normale Silbersulfophosphat, Ag_3PS_4.

Darstellung: Das normale Silbersulfophosphat gewann ich durch Einwirkung von Chlorsilber auf Phosphorpentasulfid entsprechend der Gleichung:

429.09		221.82		481.86		169.05
$3AgCl$	+	P_2S_5	=	Ag_3PS_4	+	$PSCl_3$
89.05g		46.03g		100g		35.08g

Zur Herstellung von 50 g Silbersulfophosphat erhitzte ich 44.53 g fein zerriebenes Chlorsilber in einer Glasretorte mit doppelt soviel Phosphorpentasulfid, als der Berechnung nach nötig gewesen wäre, d. i. mit 46.03 g. Es destillierte hierbei Thiophosphorylchlorid und das überschüssig angewendete Phosphorpentasulfid ab, und in der Retorte blieb sofort reines Silbersulfophosphat zurück.

Eigenschaften: Das normale Silbersulfophosphat sieht dem Stangenschwefel zum Verwechseln ähnlich, zeigt ein mit der Lupe deutlich erkennbares krystallinisches Gefüge, liefert ein schwefelgelbes Pulver, schmilzt ziemlich leicht und erstarrt dann, je nach der Länge des Erhitzens, zu einer orangeroten oder grauschwarzen Masse, welch' letztere beim Zerreiben auch ein gelbes Pulver liefert. Es färbt die Flamme eines Bunsenschen Brenners fahl weifsgelb und entwickelt beim Erhitzen den Geruch nach schwefliger Säure. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, ebenso in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, wird beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure, in Königswasser unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt und schwärzt sich beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge.

Gang der Analyse: Die Analyse führte ich folgendermafsen aus: Ich spülte die fein gepulverte Masse in ein Erlenmeyersches Kölbchen, übergofs sie mit konzentrierter Salpetersäure und fügte darauf Salzsäure hinzu. Nun erhitzte ich das Kölbchen so lange, bis die gelbe Masse durch eine völlig weifse, welche aus Chlorsilber bestand, ersetzt war. Die Zersetzung erfolgte ziemlich leicht. Ich filtrierte darauf das Chlorsilber ab und bestimmte aus dem Gewicht desselben den Silbergehalt des Präparates. Das Filtrat vom Chlorsilber dampfte ich zur Entfernung der überschüssig verwendeten Salpetersäure zur Trocknis ein, versetzte die trockene Masse mit Wasser und etwas Salzsäure und fällte dann die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Aus dem erhaltenen Baryumsulfat wurde der Schwefelgehalt des Sulfophosphats berechnet. Ich entfernte darauf aus dem Filtrat vom Baryumsulfat den Überschufs des Chlorbaryums durch Schwefelsäure, filtrierte vom zweiten Baryumsulfat ab, übersättigte das Filtrat davon mit Ammoniak und fällte die Phosphorsäure mit Magnesiamischung. Die hierdurch gewonnene phosphorsaure Ammoniakmagnesia wurde in pyrophosphorsaure Magnesia umgewandelt und das Gewicht derselben zur Berechnung des Phosphorgehalts des Präparates benutzt.

Resultate der Analyse: Die nach der eben beschriebenen Methode analysierte Substanz lieferte die in untenstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellten Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse: I	II	Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz: I	II	Nach der Formel Ag_3PS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
0.8978 g AgCl	0.8960 g AgCl	67.58 % Ag	67.44 % Ag	67.03 % Ag
0.2205 g $Mg_2P_2O_7$	0.2232 g $Mg_2P_2O_7$	6.17 % P	6.24 % P	6.42 % P
1.8858 g $BaSO_4$	1.8815 g $BaSO_4$	25.93 % S	25.87 % S	26.55 % S
		99.68 %	99.55 %	100.00 %

19. Versuche zur Darstellung des Merkurosulfophosphats, Hg_3PS_4.

Diese Verbindung herzustellen, gelang mir nicht. Als ich Quecksilberchlorür auf Phosphorpentasulfid einwirken liefs, überzog sich die Glasretorte, in welcher die Operation vorgenommen wurde, sehr bald mit einem schwarzgrauen Beschlag, welcher aus Quecksilber bestand; es destillierte Thiophosphorylchlorid ab, und es blieb rotes Merkurisulfophosphat in der Retorte zurück. Die Reaktion verlief also nicht, wie zunächst angenommen worden war, nach der Gleichung: $3HgCl + P_2S_5 = Hg_3PS_4 + PSCl_3$, sondern vielmehr nach der Gleichung: $6HgCl + 2P_2S_5 = 3Hg + Hg_3P_2S_8 + 2PSCl_3$.

Da ein Halbschwefelquecksilber, Hg_2S, nicht existiert, so mufste von dem Versuche der Darstellung des Merkurosulfophosphats aus diesem Körper und Phosphorpentasulfid abgesehen werden.

20. Über das normale Merkurisulfophosphat, $Hg_3P_2S_8$.

Darstellung: Die Bemühungen, das Merkurisulfophosphat aus Quecksilberchlorid und Phosphorpentasulfid herzustellen, führten zu keinem günstigen Ergebnisse; schnell und sicher kam ich aber zu dem gewünschten Resultate, als ich zur Gewinnung des Präparates statt des Quecksilberchlorids Quecksilbersulfid verwendete. Das Quecksilbersulfid bereitete ich mir in der Weise, dafs ich durch eine heifse Quecksilberchloridlösung Schwefelwasserstoff leitete, den erhaltenen schwarzen Niederschlag abfiltrierte, trocknete und dann zur Entfernung sämtlichen Wassers glühte. Zur Herstellung von 50 g Merkurisulfophosphat mengte ich, von der Gleichung

$$\begin{matrix} 695.34 & & 221.82 & & 917.16 \\ 3HgS & + & P_2S_5 & = & Hg_3P_2S_8 \\ 75.81g & & 24.19g & & 100g \end{matrix}$$

ausgehend, 37.91 g des gepulverten schwarzen Quecksilbersulfids mit doppelt so viel Phosphorpentasulfid, als nach der Rechnung nötig war, also mit 24.19 g, und erhitzte das Gemisch. Dieses schmolz hierbei bald zusammen und kochte dann, wobei der Überschufs des Phosphorpentasulfids abdestillierte und die Masse immer dicker wurde. Als sich kein Phosphorpentasulfid mehr verflüchtigte und der Rückstand der Retorte ziemlich fest geworden war, hörte ich mit dem Erhitzen auf und liefs die Retorte erkalten. Der Rückstand zeigte ein körnig krystallinisches Gefüge und eine dunkle Färbung. Er roch stark nach Schwefelwasserstoff und enthielt noch ungebundenes Phosphorpentasulfid. Um letzteres zu entfernen, erhitzte ich ihn in einem Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase mit Hülfe eines Bunsenschen Dreibrenners. Hierbei destillierte neben Phosphorpentasulfid ein Teil der Masse über und setzte sich in roten Krusten an der Glaswandung fest. Diese Krusten waren das reine Merkurisulfophosphat, welches ich der Analyse unterwarf.

Eigenschaften: Das Merkurisulfophosphat bildet eine krystallinische Masse vom Aussehen des Kaliumbichromats. Es liefert beim Zerreiben ein rotgelbes Pulver, welches sehr lichtempfindlich ist und bei Belichtung bald braun und schliefslich schwarz wird. Es färbt die Flamme des Bunsenschen Brenners fahlweifs und läfst sich leicht übersublimieren. Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig, Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es nicht. Konzentrierte Salpetersäure und Königswasser sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Ein Gemisch von Salpetersäure und Brom löst es schnell auf. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt es schweflige Säure. Ammoniak greift dasselbe nicht an, während starke Kalilauge eine Schwarzfärbung herbeiführt.

Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die fein gepulverte Substanz in ein Erlenmeyersches Kölbchen gespült, mit Salpetersäure und etwas Brom übergossen und darauf das Ganze eine Stunde lang sich selbst überlassen. Hierbei trat völlige Lösung ein. Nunmehr wurde das überschüssig verwendete Brom durch vorsichtiges Erwärmen des Kölbchens entfernt, der Salpetersäureüberschufs aber nicht abgedampft, weil hierdurch eine Verflüchtigung von Quecksilbersalzen herbeigeführt worden wäre, sondern dieser mit Ammoniak hinweggenommen und dann die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure schwach sauer gemacht. Eine Probe der so hergestellten Lösung wurde nun zur Bestimmung des Quecksilbers und

Phosphors, eine zweite zur Bestimmung des Schwefels verwendet. Zur Quecksilber- und Phosphorbestimmung wurde durch die erste Probe Schwefelwasserstoff geleitet, das hierdurch gefällte Schwefelquecksilber auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum gebracht und aus dem so erhaltenen Quecksilbersulfid die Menge des im Sulfophosphat enthaltenen Quecksilbers festgestellt. Aus dem Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde darauf mit Ammoniak und Magnesiamischung phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, diese filtriert und getrocknet, dann durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt und aus dessen Gewicht der Phosphorgehalt des Präparates berechnet. Zur Schwefelbestimmung wurde die zweite Probe der Lösung mit heifser Chlorbaryumlösung versetzt, der hierdurch entstandene schwefelsaure Baryt auf ein Filtrum gebracht, getrocknet und gewogen und aus der Menge desselben der Schwefelgehalt des Merkurisulfophosphats festgestellt.

Resultate der Analyse: In folgender Tabelle sind die bei der Analyse erhaltenen Resultate zusammengestellt:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $Hg_3P_2S_8$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz:
I	II	I	II	
0.7625 g HgS	0.7653 g HgS	65.73% Hg	65.97% Hg	65.35% Hg
0.2280 g $Mg_2P_2O_7$	0.2225 g $Mg_2P_2O_7$	6.37% P	6.22% P	6.75% P
2.0210 g $BaSO_4$	2.0110 g $BaSO_4$	27.79% S	27.65% S	27.89% S
		99.89%	99.84%	99.99%

21. Über das normale Antimonsulfophosphat, $SbPS_4$.

Das Antimonsulfophosphat war das erste normale Sulfophosphat, welches mir darzustellen gelang. Dieser Erfolg ermutigte mich, die Darstellung auch anderer Sulfophosphate zu versuchen. Ich habe die Gewinnung, die Eigenschaften und die Art der Analyse dieses Körpers bereits 1891 in den *Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft* beschrieben[1] und gebe hier nur der Vollständigkeit wegen einen Auszug der damaligen Arbeit.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **24**, 3886 ff.

Ich gewann das Antimonsulfophosphat in doppelter Weise, einmal durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Phosphorpentasulfid nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccccc} 228.11 & & 221.82 & & 280.88 & & 169.05 \\ SbCl_3 & + & P_2S_5 & = & SbPS_4 & + & PSCl_3 \\ 81.21g & & 78.97g & & 100g & & 60.18g, \end{array}$$

das andere Mal aus Antimontrisulfid und Phosphorpentasulfid nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} 339.94 & & 221.82 & & 561.76 \\ Sb_2S_3 & + & P_2S_5 & = & 2SbPS_4 \\ 60.51g & & 39.49g & & 100g \end{array}$$

Bei der Darstellung des Antimonsulfophosphats nach der ersten Methode nahm ich zur Gewinnung von ungefähr 50 g des fertigen Präparates 80 g Antimontrichlorid und 40 g Phosphorpentasulfid, vom Antimontrichlorid also etwa doppelt so viel, als die nach der ersten Gleichung berechnete Menge beträgt — bei der Bereitung der übrigen Sulfophosphate war stets das Phosphorpentasulfid im Überschuss verwendet worden — und erhitzte das in eine Glasretorte geschüttete Gemisch in der früher näher beschriebenen Weise. Hierbei destillierte Thiophosphorylchlorid und das überschüssig verwendete Antimontrichlorid ab, und es blieb zunächst eine hell gefärbte Masse in der Retorte zurück, welche bei höherer Hitze zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmolz, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Diese Masse war das Antimonsulfophosphat. Setzte ich nach dem Einschmelzen des Antimonsulfophosphats das Erhitzen längere Zeit fort, so trat eine Zersetzung des Präparates ein, und es destillierte zum Teil Phosphorpentasulfid ab, während in der Retorte ein Produkt zurückblieb, welches bei der Abkühlung zu einer rubinroten, amorphen Masse erstarrte.

Bei der Bereitung des Antimonsulfophosphats aus Antimontrisulfid und Phosphorpentasulfid nahm ich zur Gewinnung von 50 g des Präparates 30.26 g gepulvertes Schwefelantimon, sogenanntes Antimonium crudum, und 39.49 g gleichfalls gepulvertes Phosphorpentasulfid, also von letzterem doppelt so viel, als die nach obiger Gleichung berechnete Menge beträgt, mischte die beiden Substanzen in einer Glasretorte und erwärmte letztere in der früher genau beschriebenen Weise. Sobald das überschüssig verwendete Phosphorpentasulfid abdestilliert war und sich im Halse und an den oberen Teilen der Retorte abgesetzt hatte, unterbrach ich das Erhitzen. Der in der

Retorte zurückgebliebene Rückstand bildete das reine normale Antimonsulfophosphat.

Eigenschaften: Das Antimonsulfophosphat ist ein fester Körper, welcher aus radial angeordneten, oft zentimeterlangen Fasern besteht, die schwefelgelb gefärbt sind und starken Seidenglanz besitzen. Er bildet beim Zerreiben eine strohartig aussehende, verfilzte Masse, die etwas nach Schwefelwasserstoff riecht, unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Benzol und Eisessig ist und sich beim Kochen mit starker Salpetersäure, mit Königswasser und konzentrierter Schwefelsäure, ebenso mit Kali- und Natronlauge, sowie mit Ammoniak zersetzt. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit fahler Flamme.

Gang der Analyse: Das Antimonsulfophosphat wurde in der Weise analysiert, dafs in einer Probe das Antimon und der Schwefel, in einer zweiten der Phosphor bestimmt wurde. Für die ersten Bestimmungen wurde die fein zerriebene Substanz mit Wasser in ein Erlenmeyersches Kölbchen gespült, zu derselben etwas Weinsäure gesetzt, darauf Salpetersäure und Brom hinzugefügt und dann das Kölbchen 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Kölbchen erwärmt, wobei völlige Lösung der Substanz eintrat. Die Lösung wurde darauf vorsichtig bis zur Trocknis abgedampft, die trockene Masse unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder in Lösung gebracht und aus dieser mit Chlorbaryum die Schwefelsäure abgeschieden. Aus dem erhaltenen Baryumsulfat ergab sich der Schwefelgehalt des Präparates. Darauf wurde das überschüssig verwendete Chlorbaryum aus dem Filtrate durch Schwefelsäure entfernt, dann das Antimon mit Hülfe von Schwefelwasserstoff efällt und schliefslich im Kohlensäurestrom als Antimontrisulfid estimmt. Aus dem Gewichte desselben wurde der Antimongehalt des ntimonsulfophosphats ermittelt. Zur Feststellung des Phosphorhaltes wurde eine zweite Probe, ohne Zusatz von Weinsäure, nur ter Verwendung von Salpetersäure und Brom, zersetzt, um später die dung von basisch weinsaurer Magnesia zu verhindern, darauf durch Flüssigkeit, welche Antimonoxyd resp. Antimonsäure ausgeschieden hielt, Schwefelwasserstoff geleitet, das so erhaltene Schwefelimon abfiltriert, aus dem Filtrate der Schwefelwasserstoff durch lampfen entfernt, dann die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumsphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Aus dem wicht des letzteren wurde der Phosphorgehalt des Präparats echnet.

Resultate der Analyse: Für jede Analyse wurde stets genau 1 g Substanz verwendet. Bei der Untersuchnng zweier aus Antimontrichlorid und Phosphorpentasulfid dargestellten Präparate wurden gefunden:

I. 0.5869 g Sb_2S_3, 0.4061 g $Mg_2P_2O_7$, 3.3427 g $BaSO_4$ und

II. 0.6094 g Sb_2S_3, 0.3889 g $Mg_2P_2O_7$, 3.2909 g $BaSO_4$.

Die Analysen zweier aus Antimontrisulfid und Phosphorpentasulfid gewonnenen Produkte lieferten:

III. 0.5955 g Sb_2S_3, 0,3814 g $Mg_2P_2O_7$, 3.3760 g $BaSO_4$ und

IV. 0.6113 g Sb_2S_3, 0.4011 g $Mg_2P_2O_7$, 3.3178 g $BaSO_4$.

Hieraus berechnen sich die in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellten Resultate:

Gefundene prozentische Zusammensetzung				Nach der Formel $SbPS_4$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz
zweier aus $SbCl_3$ und P_2S_5 dargestellten Präparate		zweier aus Sb_2S_3 und P_2S_5 dargestellten Präparate		
I	II	I	II	
42.12% Sb	43.73% Sb	42.73% Sb	43.87% Sb	43.44%
11.35% P	10.87% P	10.66% P	11.21% P	11.02%
45.96% S	45.25% S	46.32% S	45.62% S	45.54%
99.43%	99.85%	99.71%	100.70%	100.00%

22. Über das normale Arsensulfophosphat, $AsPS_4$.

Darstellung: Der Umstand, dafs das Arsentrichlorid sehr flüchtig ist, legte den Gedanken nahe, zur Darstellung des normalen Arsensulfophosphats nicht das Arsentrichlorid, sondern das Arsentrisulfid zu verwenden. Dieses bereitete ich mir durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arsenigsaurem Natron. Bei Gewinnung des Präparates ging ich von der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} 245.74 & & 221.82 & & 467.56 \\ As_2S_3 & + & P_2S_5 & = & 2AsPS_4 \\ 52.56g & & 47.44g & & 100g \end{array}$$

aus und mischte zur Herstellung von 50 g Arsensulfophosphat 26.28 g völlig trockenes Arsentrisulfid mit doppelt so viel Phosphorpentasulfid als der Berechnung nach nötig war, d. i. mit 47.44 g, und erhitzte das Gemisch in einer Glasretorte. Es schmolz darin sehr bald zu einer braun gefärbten Flüssigkeit zusammen. Darauf verflüchtigte

das überschüssig angewendete Phosphorpentasulfid, gleichzeitig
aber auch ein Teil des entstandenen Arsensulfophosphats mit
. Als ich annehmen konnte, dafs das überschüssig zugesetzte
phorpentasulfid vollständig abdestilliert war, hörte ich mit dem
tzen auf und liefs die Retorte erkalten. Der Inhalt derselben
rrte sehr bald zu einer gelbgrün gefärbten, amorphen Masse
muscheligem Bruch. Als ich dieselbe in einem Porzellantiegel
chmolz und dann in einem vorher hoch erhitzten Sandbade sehr
sam abkühlen liefs, erhielt ich sie in krystallinischer Form.
war der reine normale Arsensulfophosphat.

Eigenschaften: Das normale Arsensulfophosphat besitzt eine
alfaserige Textur und eine gelbgrüne Farbe. Es schmilzt sehr
t und läfst sich überdestillieren, wobei es zu einer durchsichtigen,
steingelb gefärbten Masse erstarrt. Es giebt beim Zerreiben
gelbes Pulver und verbrennt unter Entwickelung eines weifsen
ches mit fahler Flamme. Es ist unlöslich im Wasser, Alkohol,
r, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Salzsäure, wird aber
h erwärmte Salpetersäure und Königswasser, ebenso durch ein
isch von Salpetersäure und Brom, desgleichen von Ammonium-
oxyd und Kalilauge gelöst, liefert mit verdünnter Schwefelsäure
vefelwasserstoff und giebt, mit konzentrierter Schwefelsäure
rmt, Schwefligsäureanhydrid.

Gang der Analyse: Zum Zweck der Analyse wurde die
gepulverte Substanz in ein Erlenmeyersches Kölbchen gespült
mit Salpetersäure und Brom übergossen. Hierbei ging sie leicht
ösung. Darauf wurde das überschüssig angewendete Brom durch
tzen vertrieben, dann die Flüssigkeit zur Trocknis abgedampft
die trockene Masse wieder mit Wasser und etwas Salzsäure
ösung gebracht. Eine Probe der so hergestellten Lösung wurde
Arsen- und Phosphorbestimmung, eine zweite zur Schwefel-
immung benutzt. Zur Arsen- und Phosphorbestimmung wurde
h die Flüssigkeit zunächst Schwefligsäureanhydrid geleitet, um
in Lösung befindliche Arsensäure zu arseniger Säure zu re-
eren; dann wurde die Flüssigkeit bis zur völligen Verflüchtigung
überschüssig verwendeten schwefligen Säure erhitzt. Darauf
e ich aus derselben mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen.
ses wurde abfiltriert, vom Filtrum in ein Becherglas gespült,
Salpetersäure und Brom oxydiert, darauf die Flüssigkeit mit
noniak übersättigt und mit Hilfe von Magnesiamischung arsensaure
moniakmagnesia gefällt. Diese führte ich in pyroarsensaure

Magnesia über und berechnete aus deren Menge den Arsengehalt des Sulfophosphats. Das Filtrat vom Schwefelarsen wurde mit Ammoniak übersättigt, mit Magnesiamischung versetzt, hierdurch phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, diese filtriert, getrocknet und geglüht und aus dem so gewonnenen Magnesiumpyrophosphat der Phosphorgehalt der untersuchten Verbindung ermittelt. Zur Schwefelbestimmung wurde die zweite Probe der nach der oben angegebenen Methode angefertigten Lösung mit Chlorbaryum versetzt, das erhaltene Baryumsulfat abfiltriert, getrocknet und gewogen und aus dessen Gewicht der Schwefelgehalt des Präparates bestimmt.

Resultate der Analyse: Folgende Tabelle zeigt eine übersichtliche Zusammenstellung der bei der Analyse erhaltenen Resultate:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse:		Gefundene prozentische Zusammensetzung der Substanz:		Nach der Formel $AsPS_4$ berechnete prozentische Zusammensetzung der Substanz
I	II	I	II	
0.6726 g $Mg_2As_2O_7$	0.6715 g $Mg_2As_2O_7$	32.57% As	32.51% As	32.04% As
0.4587 g $Mg_2P_2O_7$	0.4555 g $Mg_2P_2O_7$	12.82% P	12.73% P	13.24% P
4.0310 g $BaSO_4$	4.0153 g $BaSO_4$	55.43% S	55.21% S	54.72% S
		100.82%	100.45%	100.00%

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

Es gelang mir nicht, die normalen Sulfophosphate des Natriums, Ammoniums, Baryums, Strontiums und Calciums herzustellen, und es konnte nur ein mit Phosphorpentasulfid verunreinigtes Kaliumsulfophosphat erhalten werden.

Als wohl charakterisierte Verbindungen gewann ich das normale Mangan-, Zink-, Ferro-, Nickel-, Cadmium-, Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismut-, Cupro-, Silber-, Merkuri-, Antimon- und Arsensulfophosphat.

Das normale Zink-, Nickel-, Blei-, Stanno-, Wismut-, Cupro- und Silbersulfophosphat stellte ich durch Einwirkung des betreffenden Chlorids auf Phosphorpentasulfid her, wobei Thiophosphorylchlorid als Nebenprodukt erhalten wurde; das Mangan-, Ferro-, Cadmium-, Thallo-, Merkuri- und Arsensulfophosphat hingegen gewann ich an

:en durch Einwirkung des betreffenden Sulfids auf Phosphorpenta- id. Das Antimonsulfophosphat konnte ebenso leicht aus dem imontrichlorid, wie aus dem Antimontrisulfid dargestellt werden.

den Versuchen, das normale Ferri-, Stanni- Cupri- und Merkuro- ophosphat zu erhalten, zeigte sich, dafs bei der Einwirkung des sphorpentasulfids auf wasserfreies Eisenchlorid resp. auf Stannisulfid, richlorid oder Cuprisulfid und auf Merkurochlorid, Eisendisulfid ıwefelkies), Stanno-, Cupro- und Merkurisulfophosphat entstanden.

Das Metallchlorid resp. Metallsulfid wurde durch das Phosphor- tasulfid nur dann vollkommen in das betreffende Sulfophosphat rgeführt, wenn von letzterem eine gröfsere Menge vorhanden ·, als die Theorie verlangt. Trotz dieses Überschusses enthielten Mangan-, Zink-, Ferro- und Cadmiumsulfophosphat zunächst h Metallsulfid, das Nickelsulfophosphat Nickelchlorid. Sie liefsen ı hiervon durch Behandeln mit salzsäurehaltigem Wasser befreien so rein darstellen.

Die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf die Metallchloride ». Metallsulfide und die Bildung der Sulfophosphate schien um leichter zu erfolgen, je negativer das Metall war, welches dem ophosphat zu Grunde lag.

Von den dargestellten normalen Sulfophosphaten erwiesen sich Mangan-, Zink-, Ferro-, Nickel-, Cadmium- und Cuprosulfo- sphat als krystallinische Pulver, das mit Phosphorpentasulfid ınreinigte Kaliumsulfophosphat, das Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismut-, er-, Merkuri-, Antimon- und Arsensulfophosphat aber als schmelz- e, krystallinisch erstarrende Körper.

Das Mangansalz war grün, das Zink- und Cadmiumsalz weifs, Ferro-, Nickel-, Blei-, Stanno- und Wismutverbindung mehr oder iger schwarz gefärbt, während das mit Phosphorpentasulfid ver- einigte Kaliumsulfophosphat, sowie das Thallo-, Cupro-, Silber-, imon- und Arsensulfophosphat gelb und das Merkurisulfophosphat aussahen. Im zerriebenen Zustande zeigte das Bleisulfophosphat gelbgrüne, das Stannosulfophosphat eine gelbe und das Wismutsalz rotbraune Farbe.

Das Merkurisulfophosphat erwies sich als stark lichtempfindlich.

Alle Sulfophosphate färbten die nicht leuchtende Flamme eines sSENschen Brenners mehr oder weniger fahlweifs und entwickelten, Luftzutritt erhitzt, Schwefligsäureanhydrid. Sie hinterliefsen rbei ein verschieden gefärbtes Pulver oder schmolzen zu ver- lieden aussehenden Substanzen zusammen.

Bei Luftabschlufs erhitzt, liefs sich das Merkuri- und Arsen-sulfophosphat unzersetzt destillieren, das Blei-, Thallo-, Stanno-, Wismut-, Silber- und Antimonsulfophosphat leicht umschmelzen, ohne hierbei eine wesentliche Zersetzung zu erleiden, während das Mangan-, Zink-, Ferro-, Nickel-, Cadmium- und Cuprosulfophosphat, also die pulverförmig auftretenden Körper, in die betreffenden Metallsulfide und Phosphorpentasulfid zerlegt wurden. Diese Zerlegung erfolgte am leichtesten beim Zinksulfophosphat, weshalb die Herstellung desselben mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft war. Das Nickelsulfophosphat lieferte bei der Zersetzung Schwefelnickel in Form stark metallisch glänzender, messinggelb gefärbter Kryställchen.

Alle dargestellten Sulfophosphate waren unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wurden nur zum Teil von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung angegriffen, liefsen sich durch Kochen mit starker Salpetersäure, sowie mit Königswasser, am schnellsten durch ein Gemisch von Salpetersäure und Brom zersetzen, reduzierten konzentrierte Schwefelsäure beim Erhitzen zu Schwefligsäureanhydrid und wurden von Kalilauge und Ammoniumhydroxyd zum gröfsten Teil nicht verändert. Eine Ausnahme hiervon bildete das mit Phosphorpentasulfid verunreinigte normale Kaliumsulfophosphat, welches schon durch Wasser unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt wurde.

Die Sulfophosphate wurden zum Zwecke der Analyse am besten durch ein Gemisch von Salpetersäure und Brom in Lösung gebracht oder durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und Natriumnitrat aufgeschlossen.

Chemisches Laboratorium der Königlichen Oberrealschule zu Breslau, Ostern 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1893.

nige Reaktionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen.[1]

Von

ODIN T. CHRISTENSEN.

In einer Abhandlung über die Darstellung der mit dem roten d dem gelben Blutlaugensalz analogen Chrom- und Manganverbin-ngen[2] habe ich gewisse Analogien zwischen der Farbe verschiedener ppelcyanide und Metallammoniakverbindungen und zwischen der rbe einiger Doppelchloride und Doppelfluoride von Chrom und ngan erwähnt, indem ich diese Analogien als Zeichen einer analogen nstitution der erwähnten Verbindungen[3] auffaſste. Später habe ı in einer Abhandlung über die Manganidoppelfluoride verschiedene mit analoge Doppelchloride und Doppelfluoride zusammengestellt;[4] s dieser Zusammenstellung geht hervor, daſs in vielen solchen ppelsalzen 1 Mol. Wasser dieselbe Rolle wie 1 Mol. Halogenmetall elt, wie es z. B. aus den Formeln $3KF.CrF_3$ und $2KF.CrF_3+H_2O$ I einer ganzen Reihe analoger Salze, in welchen 1 Mol. KF durch Mol. Wasser vertreten wird, hervorgeht: in derselben Abhandlung wieder die Möglichkeit einer Analogie zwischen der Konstitution cher Doppelsalze, Doppelcyanide und Metallammoniakverbindungen führt worden. Die Frage nach einer solchen Analogie war Veran-sung, daſs ich später die von MORLAND und REINECKE beschriebenen odanchromammoniakverbindungen untersuchte;[5] das Resultat dieser tersuchungen war u. a., daſs die Salze der Rhodanwasserstoffsäure den erwähnten Chromammoniakverbindungen dieselbe Rolle wie das dikal — $\overset{v}{N}H_3$ — in den Metallammoniakverbindungen spielte, eine sicht, welche durch die fast gleichzeitigen Untersuchungen von NORDENSKIÖLD[6] bestätigt wurde, und die zu dem Schluſs berechtigen

[1] In der Sitzung der kgl. Akademie der Wissenschaften zu Kopenhagen 13. Januar 1893 mitgeteilt.

[2] *Journ. pr. Chem.* N. F. **31**, 172. 1885.

[3] Vergl. BLOMSTRAND, *Chemie d. Jetztzeit.*

[4] *Journ. pr. Chem.* N. F. **35**, 172. 1887.

[5] *Journ. pr. Chem.* N. F. **45**, 213 u. 356. 1892.

[6] *Diese Zeitschr.* **1**, 126. 1892.

müfste, dafs dasselbe auch für den einen salzartigen Bestandteil anderer Doppelsalze bisweilen der Fall sein konnte.

Erinnert man sich zugleich daran, dafs H_2O in den Roseosalzen als ein mit NH_3 analoges Radikal auftritt, wie es von Jörgensen zuerst gezeigt worden ist, dann müfste es wünschenswert sein, experimentell zu beweisen, dafs gewisse Formen von Krystallwasser und gewisse salzartige Bestandteile verschiedener Doppelsalze in ähnlicher Weise in den Salzen, wie das Radikal NH_3 in den Metallammoniakverbindungen gebunden werden. Da die Konstitution der letztgenannten Verbindungen jetzt genauer untersucht ist, konnte man dadurch einen Beweis für die Konstitution der Doppelsalze und der krystallwasserhaltigen Salze erhalten.

Während unsere allgemeinen chemischen Reaktionen in der Regel bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur ausgeführt und durch Wärmezufuhr begünstigt werden, ist es ja eine Thatsache, dafs die Salze in der Regel um so mehr Krystallwasser aufnehmen, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sie auskrystallisieren, und dafs einzelne Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei krystallisieren, bei niedrigen Temperaturen Krystallwasser aufnehmen können; diese Reaktion geht demnach am leichtesten bei niedriger Temperatur vor. Wenn es jetzt die Aufgabe ist, eine Analogie zwischen der Aufnahme von Krystallwasser und der Aufnahme von Ammoniak unter Bildung von Metallammoniakverbindungen nachzuweisen, h[illegible] es daher sein Interesse, das Verhalten der Metallsalze gegenüb[illegible] Ammoniak bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen.

Solche Versuche habe ich angefangen, und ich werde hier ku[illegible] über einige der schon gewonnenen Resultate vorläufig berichte[illegible] welche von besonderem Interesse sind.

Dem Ziele der Versuche wegen habe ich es richtig gefunde[illegible] mit Ammoniak in derselben Zustandsform zu arbeiten, wie die, welcher Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wirkt; demnach ha[illegible] ich tropfbarflüssiges Ammoniak angewendet und ohne Gegenwart v[illegible] Wasser gearbeitet. Die Versuchstemperatur war 40—75°, und [illegible] angewandten Salze waren wasserfrei.

Das Ammoniak wurde aus konzentriertem Ammoniakwasser u[illegible] Kalihydrat entwickelt, durch gebrannten Kalk getrocknet und i[illegible] einem durch feste Kohlensäure und Äther abgekühlten U-Rohr verdichtet. Die Arbeit mit dem flüssigen Ammoniak ist nicht lästig, wenn man bei den Versuchen sich nur des niedrigen Siedepunktes und geringen spezifischen Gewichtes des Ammoniaks erinnert. Soll

die Einwirkung des Ammoniaks bei Temperaturen in der Nähe eines Gefrierpunktes untersucht werden, so stellt man am besten das Glas, in welchem die Reaktion sich vollziehen soll, auf eine komprimierte Scheibe von fester Kohlensäure, bringt das Salz hinein und fügt nach einiger Zeit das flüssige, durch feste Kohlensäure abgekühlte Ammoniak hinzu. Soll dann, um die Reaktion zu fördern, Wärme zugeführt werden, so wird das Glas frei in die Luft gehalten oder auf den Tisch gestellt; nach kurzer Zeit gerät dann das Ammoniak ins Sieden; selbstverständlich kann man auch durch die Hand Wärme zuführen.

Die ersten Versuche, die ich ausgeführt habe, wurden mit wasserfreiem, violettem Chromchlorid, wasserfreiem Eisenchlorid und Kaliumchromchlorid angestellt; ich beabsichtigte in erster Linie, zu untersuchen, ob es möglich wäre, das unlösliche wasserfreie, violette Chromchlorid zur direkten Vereinigung mit tropfbarflüssigem Ammoniak zu bringen, in ähnlicher Weise wie Eisenchlorid sich direkt mit Wasser zu $FeCl_3.6H_2O$ verbindet, wobei demnach die Verbindung $CrCl_3.6NH_3$, d. h. Luteochromchlorid entstehen konnte. Das violette Chromchlorid ist ganz gewifs gegenüber sonst sehr kräftig wirkenden Reagentien, wie konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure, Natron, Ammoniakwasser, sehr widerstandsfähig; geht man aber von den oben erwähnten Betrachtungen aus, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs Chromchlorid sich mit dem tropfbar flüssigen Ammoniak in ähnlicher Weise direkt verbinden konnte, wie andere Metallchloride sich direkt mit Wasser verbinden. Die folgenden Versuche zeigen, dafs dies in der That der Fall ist.

I. Einwirkung von tropfbar flüssigem Ammoniak auf violettes Chromchlorid; direkte Bildung von Chloropurpureochromchlorid und von Luteochromchlorid.

Bringt man violettes Chromchlorid, welches zuvor durch Auswaschen mit heifsem Wasser von Chromchlorür befreit und dann bei 100° getrocknet war, in ein kleines Becherglas, welches man in einem Gemische von fester Kohlensäure und Äther abgekühlt hat, und fügt hierauf tropfbar flüssiges, auf ca. 75° abgekühltes Ammoniak hinzu, so tritt keine Einwirkung ein, wenn die Temperatur nicht erhöht wird. Nimmt man dagegen das Glas aus der Kältemischung heraus und führt Wärme durch die Hand hinzu, dann wird, wenn die Temperatur sich dem Siedepunkte des Ammoniaks nähert, eine plötzliche Reaktion eintreten; man hört ein zischendes

Geräusch, und in demselben Augenblicke wird das Chromchlorid grössenteils in eine rote Masse verwandelt, während überschüssiges Ammoniak verdampft. Ist ein grofser Überschufs von Ammoniak zugegen, so bleibt dieser unverändert zurück und kann durch Zusatz von etwas Chromchlorid in Reaktion gebracht werden; natürlich kann man auch von Anfang an die Reaktion in der Weise ausführen, dafs man allmählich Chromchlorid zum flüssigen Ammoniak ohne vorhergehendes Abkühlen hinzufügt, solange als noch Reaktion eintritt. Nachdem die Reaktion beendigt ist, wird das Produkt kurze Zeit zur Seite gestellt, bis der Geruch von freiem Ammoniak verschwunden ist; hierauf wird mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich etwas mit gelber Farbe löst; man wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat die Farbe des gelösten Chloropurpureochromchlorids zeigt und demnach schwächer rot ist. Das ungelöste rote Produkt wird darauf mit konzentrierter Salzsäure gekocht, wobei nichts in Lösung geht; die Säure wird abgegossen, der ungelöste Niederschlag auf den Filter gebracht und dann mit kaltem Wasser zwei- bis dreimal ausgewaschen, wonach es auf dem Filter mit kaltem Wasser in Lösung gebracht wird. Diese Lösung wird in kalte, reine, konzentrierte Salzsäure hineinfiltriert; das dabei sich ausscheidende rote krystallinische Pulver wird mit kaltem Wasser und dann mit Weingeist ausgewaschen und zeigt nach dem Trocknen alle Eigenschaften und Reaktionen des Chloropurpureochromchlorids, $Cl.Cr5NH_3.Cl_2$, dessen Zusammensetzung es auch entspricht. Diese Verbindung ist demnach hierbei durch direkte Synthese dargestellt worden.

Das oben erwähnte gelbe oder gelbrote wässerige Filtrat liefert durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure einen gelben Niederschlag von Luteochromnitrat. Die Lösung enthielt demnach Luteochromchlorid, $Cr6NH_3Cl_3$.

In den bisher von mir ausgeführten Versuchen war das Hauptprodukt der Reaktion immer das Purpureochlorid; vielleicht wird es doch gelingen, die Reaktion in der Weise zu regulieren, dafs mehr Luteosalz gebildet wird.

Die beschriebene Reaktion wird durch Gegenwart von wenig Wasser in hohem Grade gehindert.

Es war von Interesse, zu untersuchen, bei welcher Temperatur trockenes, gasförmiges Ammoniak auf violettes Chromchlorid zu reagieren beginnt. Bei gewöhnlicher Temperatur bemerkt man keine solche Einwirkung. Wird das Chlorid in einem Gemisch von Koch-

: und Schnee abgekühlt, indem man gleichzeitig einen Strom von :kenem Ammoniakgas überleitet, so tritt sichtbar beinahe keine Einwirıg ein; läfst man jedoch das Ammoniak einige Zeit einwirken, und ht man dann das Chlorid mit Wasser aus, so erhält man eine schwach e Lösung, die doch sehr wenig von einer Ammoniakverbindung ent-t; die Reaktion hat demnach begonnen. Wendet man eine Temperatur ı ca. 30° an (2 Teile kryst. Chlorcalcium + 3 Teile Schnee), so ·d die Einwirkung stärker, wenn auch langsam und nicht bedeutend: n erhält dann einen roten wässerigen Auszug, welcher mit .petersäure einen roten Niederschlag liefert. Es scheint aus diesen rsuchen hervorzugehen, dafs die starke Einwirkung erst beim depunkt des Ammoniaks vor sich geht, und dafs sie sowohl bei niedrigen :nperaturen (70—77°) als auch bei höheren Temperaturen (0°) aufhört.

Die Reaktion findet demnach nur zwischen relativ engen nperaturgrenzen statt.

2. Einwirkung von tropfbar flüssigem Ammoniak auf wasserfreies Eisenchlorid.

Die Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf wasserfreies Eisen-rid scheint Interesse darzubieten. Wird das erwähnte Chlorid in m Gemisch von fester Kohlensäure und Äther abgekühlt und n mit tropfbar flüssigem Ammoniak behandelt, so tritt sogleich aktion ein. Das Gemisch wird nach kurzer Zeit in einen orange-enen Brei verwandelt, dessen Aussehen von dem des Eisen-rids völlig abweicht; augenscheinlich wird dabei eine Eisen-noniakverbindung[1] gebildet. Beim Umrühren wird das Produkt l trocken und bildet dann ein rotgelbes Pulver, welches jedoch bei gender Temperatur immer Ammoniak entwickelt, während es bei r niedrigen Temperaturen beständig zu sein scheint. Durch sser wird die Verbindung sogleich zersetzt. Beim Stehen an der ft setzt sie sich allmählich mit der Feuchtigkeit um und bildet senoxyd und Salmiak. Fortgesetzte Untersuchungen werden vielleicht igen, dafs es möglich ist, die Verbindung in solcher Form und unter chen Verhältnissen zu erhalten, dafs sie analysiert werden kann.

3. Einwirkung von tropfbar flüssigem Ammoniak auf Kaliumchromchlorid.

Das rote Kaliumchromchlorid, $3KCl.CrCl_3$, wird von flüssigem nmoniak angegriffen; wird es in dem Ammoniak auf ca. 70°

[1] Vergl. H. Rose, *Pogg. Ann.* **24**, 302.

gebracht, indem man das Gemisch umrührt, und stellt man dann dieses bei gewöhnlicher Temperatur zur Seite, so tritt bald eine Veränderung ein: die rote Farbe des Salzes verschwindet allmählich. und eine dunkle Flüssigkeit wird gebildet, während ein unlöslicher Niederschlag nach Umrühren zurückbleibt; wird die Lösung vom Niederschlage getrennt und dieser mit flüssigem Ammoniak aufgerührt, so zeigt er sich zuletzt wesentlich aus Chlorkalium bestehend. Die dunkle Lösung liefert beim Verdampfen einen violettroten Rest, der sich im Wasser mit roter Farbe löst und beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure nach dem Erkalten einen roten krystallinischen Niederlag liefert, welcher aus einem Gemisch von Chromammoniakverbindungen, darunter Chloropurpureochromchlorid, besteht. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure werden einige der in der wässerigen Lösung anwesenden Chromammoniakverbindungen zersetzt, indem die Lösung grün wird.

Diese Reaktion, wobei das Chlorkalium aus dem Doppelsalz durch wasserfreies, flüssiges Ammoniak ausgetrieben wird, scheint mir auf die Richtigkeit der oben erwähnten Ansicht zu deuten, dafs der eine salzartige Bestandteil gewisser Doppelsalze eine ähnliche Rolle, wie das Ammoniak in den Metallammoniakverbindungen und wie einige Formen von Krystallwasser, spielt. Auffallend ist es ja auch, dafs die Doppelsalze des Chromchlorids mit Chlorkalium und des Manganfluorids mit Fluorkalium rücksichtlich ihrer Farbe dem Chloropurpureochromchlorid etwas ähnlich sind; ebenfalls mufs man daran denken, dafs Jörgensen schon lange vorher gezeigt hat, dafs die bekannte rote ammoniakalische Chromlösung, welche zur Darstellung von Chromtetramminchlorid dient, durch Behandlung mit dem Doppelsalz Chromchlorid-Chlorammonium mit Ammoniakwasser leichter als durch die entsprechende Behandlung eines gewöhnlichen Chromoxydsalzes in Gegenwart von Salmiak erhalten wird. Dieses Verhalten deutet auf dieselbe Richtung, wie der oben beschriebene Versuch. Mehrere Exempel dieser Natur werde ich in einer späteren Abhandlung beschreiben.

Das tropfbar flüssige Ammoniak bietet als Reagens und als Lösungsmittel viel Interesse dar, was ich durch mehrere Versuche erfahren habe; ich hege daher keinen Zweifel darüber, dafs es sich auch in vielen anderen Richtungen lohnen wird, dieses Reagens als Mittel anzuwenden, unsere Kenntnisse über die Konstitution der

Verbindungen zu erweitern und zur leichten und sicheren Darstellung vieler Verbindungen zu gelangen. Vielleicht wird es sich auch auf dem Gebiete der organischen Chemie sowohl als Reagens, wie als Auflösungsmittel mit Vorteil anwenden lassen.

Kopenhagen, Laboratorium der kgl. landwirthschaftlichen Hochschule. Januar 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1893.

Zur Trennung des Kupfers von Wismut.

Von

ALEX. CLASSEN.

ED. SMITH und J. SALTAR berichten in No. 6 *dieser Zeitschrift* über Versuche, welche dieselben zur Trennung von Kupfer und Wismut aus Salpetersäure enthaltender Lösung angestellt haben, und berufen sich hierbei auf Angaben in meinem Lehrbuche über Elektrolyse. Ich möchte zunächst konstatieren, dafs die Methode selbst, sowie die citierten Angaben über Stromstärke, Salpetersäure etc. zur Ausführung derselben nicht von mir herrühren. Die bezüglichen Mitteilungen über die Trennung dieser Metalle sind an den von SMITH und SALTAR bezeichneten Stellen aus der zweiten Auflage des Buches ohne weitere Bemerkung in die dritte Auflage übergegangen, jedoch wird an zwei anderen Stellen des Buches (S. 80 und 186) ausdrücklich hervorgehoben, dafs bei Gegenwart von Wismut Anteile in den Kupferniederschlag übergehen. S. 186 wird gleichzeitig erwähnt, wie das Wismut vom Kupfer zu scheiden ist.

Dafs bei Gegenwart von Wismut das Kupfer nicht rein ausfällt, ist übrigens längst bekannt und von anderer Seite wiederholt bestätigt worden.[1] Die Thatsache, dafs Wismut aus einer Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, elektrolytisch abgeschieden werden kann, habe ich schon vor drei Jahren zur Reindarstellung von Wismut benutzt[2] und hervorgehoben, dafs man neben Wismutmetall auf der negativen Elektrode einen Superoxydbeschlag auf der positiven Elektrode erhält, welcher gegen Schlufs der Zersetzung verschwindet, was SMITH und SALTAR neuerdings bestätigen. Die genannten Herren haben sich weiter mit Versuchen zur Trennung des Wismuts von Blei aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung beschäftigt und gefunden, dafs das erhaltene Bleisuperoxyd auf der positiven Elektrode stets wismuthaltig ist. Auch diese Beobachtung

---

[1] Vergleiche die Versuche von W. HAMPE und v. KLOBUKOW.

[2] Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 938.

wurde schon von mir gelegentlich der Reindarstellung von Wismut gemacht. In der bezüglichen Publikation heifst es: Enthält das Wismut Blei, so scheidet sich nach und nach die ganze Menge desselben als Superoxyd mit Wismutsuperoxyd auf der positiven Elektrode aus; auf der negativen Elektrode erfolgt keine Ausscheidung von Bleimetall unter der Voraussetzung, dafs stets eine genügende Menge von Salpetersäure vorhanden ist und schwache Ströme angewendet werden.

Da SMITH und SALTAR weitere Versuche über das Verhalten verschiedener Metalle gegen den Strom in Gegenwart von Salpetersäure in Aussicht stellen und eine auf Trennung von Quecksilber und Wismut bezügliche Mitteilung bereits angekündigt ist, so bemerke ich schon voraus, dafs ich bereits 1886[1] nachgewiesen habe, dafs diese Metalle in gedachter Art nicht getrennt werden können. Mit Rücksicht auf den Umstand, dafs die Vorschläge zur Trennung des Wismuts von Blei und Quecksilber ohne kritische Bemerkung meinerseits in mein Lehrbuch übergegangen sind, so sei an dieser Stelle auf die oben erwähnten Thatsachen besonders hingewiesen.

Aachen, 28. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1893.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 323.

Über die Einwirkung der Haloidsäuren in Gasform auf Molybdänsäure.

Von

EDGAR F. SMITH und VICKERS OBERHOLTZER.

DEBRAY[1] machte zuerst auf die Thatsache aufmerksam, dafs bei der Einwirkung von Salzsäure in Gasform auf Molybdänsäure, die bis 150—200° C. erhitzt war, ein sehr flüchtiges krystallinisches Produkt von der Zusammensetzung $MoO_3 . 2HCl$ entsteht. Letztere könnte auch durch die Formel $MoO(OH)_2Cl_2$ dargestellt werden, so dafs dieses flüchtige Produkt als ein Molybdänhydroxychlorid zu betrachten wäre.

Indem wir die fragliche Zusammensetzung vorläufig unberücksichtigt liefsen und die aufserordentliche Flüchtigkeit dieses Körpers ins Auge fafsten, erschien es uns, dafs dieses Verhalten zur Trennung der Molybdänsäure von Wolframsäure verwandt werden könne, da letztere allem Anscheine nach, mit gasförmiger Salzsäure kein flüchtiges Produkt bildet.

Wir setzten daher abgewogene Mengen sublimierter Molybdänsäure der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aus, und es gelang uns, die Molybdänsäure vollständig aus dem Porzellanschiffchen, worin sie sich befand, auszutreiben. Bei Anwendung desselben Verfahrens auf, wie wir annahmen, reine Wolframsäure bemerkten wir mit grofsem Erstaunen, dafs sehr beträchtliche Quantitäten eines in jeder Beziehung dem Molybdänhydroxychlorid ähnlichen Sublimats von dem Schiffchen ausgetrieben wurden. Bei der Analyse dieses Produktes ergab sich, dafs es ein Molybdänsäurepräparat war, — kurz, dafs die verwandte Wolframsäure nicht rein war.

Wir setzten jedoch das Erhitzen der Wolframsäure in Portionen fort, bis sich kein Sublimat mehr bildete. Wenn dann gewogene Mengen Molybdänsäure mit der rückständigen Wolframsäure versetzt wurden, ergab sich, dafs die erstere Säure vollständig von der letzteren getrennt werden konnte.

Sodann beobachteten wir die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf erhitztes, wasserfreies molybdänsaures Natron. Die folgenden

[1] *Compt. rend.* **46**, 1098 und *Ann. Chem. u. Pharm.* **108**, 250.

sultate zeigen, dafs eine quantitative Umsetzung in Chlornatrium l daher eine vollständige Verflüchtigung der Molybdänsäure ttfindet.

Na_2MoO_4 in Grammen		NaCl	NaCl berechnet
0.1302	gaben bei 150—200°	0.0738	0.0739
0.1832		0.1038	0.1040
0.2046		0.1159	0.1162
0.3845		0.2186	0.2183

Gerade waren wir im Begriff, diese Methode zur quantitativen ennung von Molybdänsäure und Wolframsäure, — solange dieselben Natronsalze gegenwärtig sind, — zu verwenden, als ein ein- enderes Studium der vorliegenden, auf diesen Punkt bezug- menden Veröffentlichungen ergab, dafs E. Péchard[1] die Bestimmung Molybdänsäure und ihre Trennung von Wolframsäure auf dieselbe ise mit entschiedenem Erfolge ausgeführt hatte. Unsere Versuche tätigen die von Péchard angestellten in jeder Hinsicht.

Wie schon bemerkt, enthielt die Wolframsäure, welche wir wandten und für rein hielten, Molybdänsäure. Traube[2] hat hgewiesen, dafs das Mineral Scheelit, natürlich vorkommender framsaurer Kalk, sowie käufliche Wolframsäure, die aus dem eral Wolframit gewonnen wurde, Molybdänsäure enthalten.

E. Corleis[3] hat gezeigt, dafs letztere Säure selbst in der olframsäure puriss." des Handels gegenwärtig ist, während Fried- m[4] versichert, dafs käufliches wolframsaures Natron stark mit ybdänsaurem Natron versetzt ist, und dafs selbst bei der gröfsten gfalt in dem Reinigungsverfahren das erhaltene wolframsaure stets Spuren von Molybdän aufweist.

Unsere Versuche ergaben, dafs Molybdänsäure in dem reinsten ichbaren wolframsauren Natron sowohl, als in den Mineralen eelit und Wolframit vorhanden war und durch die Einwirkung förmiger Salzsäure auf dieselben bei einer Temperatur von nicht hr als 400° C. nachgewiesen werden konnte. Wir nehmen daher dafs diese Methode sowohl für die Nachweisung von Molybdän- ure, als auch für die Reinigung von Wolframsäure und molybdän- ltiger wolframsaurer Salze ganz besonders geeignet ist.

---

[1] *Compt. rend.* **114**, 173 und *Zeitschr. anorg. Chem.* **1**, 262.
[2] *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie u. Paläontologie, Beilagebd.* **7**, 232.
[3] *Lieb. Ann.* **232**, 265.
[4] *Zeitschr. anorg. Chem.* **1**, 76.

Da unsere ursprüngliche Absicht war, das Verhalten v Molybdänsäure unter Einwirkung sämtlicher Haloidsäuren in Gasfor zu beobachten, mag es uns erlaubt sein, unsere Resultate in dies Beziehung in kurzem wiederzugeben.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Gasform auf Molybdänsäure.

Die von uns verwandte Molybdänsäure wurde durch Umsetz der käuflichen Säure in Ammoniaksalz gereinigt. Letzteres wur mehrere Male umkrystallisiert und dann unter Luftzutritt erhit Das auf diese Weise gewonnene Produkt wurde sehr sorgfältig a einem Platintiegel sublimiert. Die gasförmige Bromwasserstoffsäı wurde durch Zulassen von Brom — vermittelst einer mit Glasha und Trichter versehenen Glasröhre — auf rohes Anthracen, welcl sich in einer Halbliterflasche bestand, dargestellt. Das Gas wuı durch ein 6 Zoll langes Glasrohr von böhmischem Glase geleit welches mit Anthracen gefüllt war, dann durch 2 U-förmig geboge Röhren, die eine Paste von amorphem Phosphor enthielten, fen durch 2 U-förmig gebogene Röhren, welche mit geschmolzen Chlorcalcium gefüllt waren, während die sechste und letzte Röl Phosphorpentoxyd enthielt. Diese Vorrichtung wurde nun an e völlig trockene Verbrennungsröhre gefügt, in welche ein Porzel schiffchen, gefüllt mit Molybdänsäure, gestellt war. Der vordere der Verbrennungsröhre wurde vermittelst einer Chlorcalcium geschlossen, um alle Feuchtigkeit fernzuhalten. Ein Verbrenn ofen lieferte die erforderliche Hitze bei dem Versuche, un gewöhnliches Thermometer, dessen Kugel sich unmittelbar übe Schiffchen befand, wurde oberhalb der Verbrennungsröhre ange Auf diese Weise gelang es uns, den Hitzegrad, bei welch Einwirkung stattfindet, annähernd zu bestimmen. Sobald der vollständig mit dem Gas gefüllt war, wurden die drei unn unter dem Schiffchen befindlichen Brenner entzündet und de grad allmählich gesteigert, bis er 200° C. betrug. Fast un trat eine Veränderung ein. Hinter dem Schiffchen schlug dichtes Sublimat nieder, welches in Farbe übermangansaı ähnlich sah. Neben diesem festen Körper schied sich eine gelb gefärbte Flüssigkeit ab, welche sich beim Abkühleı schön gelbe Nadeln verwandelte. Dieselben erwiesen sich unbeständig und schmolzen fast unmittelbar, wenn sie m in Berührung kamen. Nach Verlauf einer Stunde wurde

von Bromwasserstoffsäure unterbrochen, das dem übermangansauren Kali ähnliche Sublimat so vollständig als möglich von der Innenseite der Röhre entfernt, in ein Porzellanschiffchen gebracht und dann sorgfältig in einem Strome trockener Kohlensäure sublimiert. Dasselbe sublimierte in farrenartigen Ansätzen, welche aus tiefroten bis purpurroten, glitzernden, übereinanderliegenden Blättchen bestanden und das Verbrennungsrohr von einer Seite bis zur anderen füllten. Dieselben lösten sich in Wasser unter Wärmeentwickelung; die Lösung in Wasser war farblos, nahm aber beim Stehen eine blaue Farbe an. Die Krystalle selbst veränderten ihr Aussehen bei längerer Berührung mit der Luft, zersetzten sich jedoch nicht in Kohlensäure und konnten auf diese Weise aufbewahrt werden. Bei Untersuchung derselben vermittelst des Polarisationsmikroskops ergab sich, dafs sie das Licht polarisieren und aus Aggregaten vollständig quadratischer Blättchen bestehen. Nach der zweiten Sublimation wurden Teile der Substanz in Wägeröhrchen abgewogen und analysiert. Zur Bestimmung des Brom wurde die Substanz in möglichst wenig Wasser gelöst, Salpetersäure zugegeben und unmittelbar darauf Lösung von salpetersaurem Silber. Das gefällte Bromsilber wurde in üblicher Weise behandelt. Zur Bestimmung des Molybdän wurde die Substanz in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und verdünnte Salpetersäure hinzugefügt. Die Lösung wurde bei gelinder Wärme nahezu zur Trockene eingedampft, der Rückstand im Tiegel mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und dann völlig zur Trockene verdampft. Dieses Verfahren wurde wiederholt, der Tiegel jedoch einer gelinden, aber direkten Hitze auf die Dauer von einer halben bis ganzen Stunde ausgesetzt, um das Molybdän vollständig in dreifaches Molybdänoxyd zu verwandeln. Teile des neuen Körpers wurden sodann mit frisch bereitetem Bleioxyd gemischt und in einem Strom getrockneter Luft erhitzt unter Verwendung eines völlig trockenen Verbrennungsrohres, welches mit einer gewogenen Chlorcalciumröhre versehen war. Das Gewicht der letzteren blieb hierbei konstant, so dass wir die Substanz als wasserstoffrei betrachten konnten.

Analysen.

Brombestimmung:

		AgBr		Brom %
0.1334 g	Substanz gaben	0.1793 g	=	57.19
0.3353 „	„ „	0.4499 „	=	57.09
0.0680 „	„ „	0.0908 „	=	56.82

Der Durchschnitt dieser Bromprocente ist 57.03%.

Molybdänbestimmung:		MoO$_3$	Molybdän %
0.2545 g	Substanz gaben	0.12865 g	= 33.69
0.2916 „	„ „	0. 1466 „	= 33.52
0.1115 „	„ „	0. 0559 „	= 33.42

Der Durchschnitt der Molybdänprozente ist 33.54%.

Bei dem Versuche, alle Spuren von „blauem Oxyd" völlig auszumerzen, stießen wir bei sämtlichen Molybdänbestimmungen auf Schwierigkeiten, und betrachten wir daher die oben angegebenen Resultate als zu niedrig.

Wenn man einen Körper von der Zusammensetzung: Molybdän, Brom und Sauerstoff nach obigem Prozentsatz annimmt und Sauerstoff als Unterschied betrachtet, so ergiebt sich als wahrscheinlichste Formel MoO_2Br_2. $MoOBr_2$ oder $Mo_2O_3Br_4$ — Molybdänsesquioxydtetrabromid. Der Theorie gemäfs verlangt diese Formel:

34.28% Mo, 57.19% Br und 8.57% O.

Das einzige bisher dargestellte Molybdänoxybromid ist MoO_2Br_2 — Molybdenylbromid, welches von Blomstrand aufgefunden wurde, indem er Bromdämpfe über erhitztes zweifaches Molybdänoxyd leitete, oder eine Mischung von Molybdänsäure und Boroxyd mit Bromkalium erhitzte. Es wird beschrieben als bestehend aus gelben zerfliefsenden Täfelchen. Vergleichshalber stellten wir Blomstrands Präparat nach der zweiten Methode her und fanden, dafs dasselbe, wenn auf eine zuvor erhitzte Stelle der Glasröhre sublimiert, „in mehr ausgebildeten Krystalltafeln auftrat, bei rascher Sublimierung in undeutlich krystallinischen Schuppen. Farbe schön gelbrot"[1]. Unser Präparat bildete sich jedoch gleichzeitig mit dem von Blomstrand dargestellten, wenn Bromdämpfe über erhitzte Molybdänsäure geleitet wurden. Die Glasröhre, in welcher man diese Reaction vornahm, war durch Durchleiten von Bromdämpfen luftfrei gemacht worden und wurde erst dann erhitzt, als die Gegenwart von Brom allein festgestellt worden war.

Die bräunlich gelbe Flüssigkeit, welche sich zugleich mit dem purpurrot gefärbten, festen Körper bildete, wurde in demselben Glasrohre, in welchem sie dargestellt wurde, zur Krystallisation gebracht und das Rohr dann an einer bestimmten Stelle zwischen dem gelben und dem rot gefärbten Präparat abgeschmolzen. Der

[1] Blomstrand, *Journ. pr. Chemie* 82, 439.

lbe Körper wurde bei Zutritt der Luft sofort flüssig. Man brachte
ɜ so erhaltene Flüssigkeit in ein kleines, vorher abgewogenes
ɜcherglas und dieses in einen von Luft befreiten Schwefelsäure-
ɜsiccator. Nach Verlauf von zwei bis drei Tagen hatten sich die
lben Nadeln wieder gebildet. Das Becherglas nebst Inhalt wurde
n schnell gewogen und dann Wasser hinzugefügt. Die erhaltene
isung war von lichtgelber Farbe, nahezu farblos, und nach einiger
ɜit nahm dieselbe allmählich eine tiefer gelbe oder rotgelbe
ırbung an; nach 24 Stunden hatte sich jedoch ein „blaues
olybdänoxyd" abgeschieden. Das Brom und Molybdän dieses
äparates wurden auf dieselbe Weise wie bei der Analyse des
rpurgefärbten, festen Körpers bestimmt. Es ergab sich jedoch
ıne Schwierigkeit in der Darstellung vollständig weifser Molybdän-
ıre bei sämtlichen folgenden Bestimmungen.

Analysen.

Brombestimmung:

	Bromsilber	Brom %
0.0950 g Substanz gab	0.1403 g	= 62.83
0.2523 „ „ „	0.3700 „	= 62.40
0.2709 „ „ „	0.3967 „	= 62.39
0.0250 „ „ „	0.0365 „	= 62.12

Durchschnittlicher Prozentgehalt: 62.45 %.

Molybdänbestimmung:

	MoO_3	Molybdän %
0.0946 g Substanz gab	0.0346 g	= 24.37
0.0946 „ „ „	0.0337 „	= 23.75
0.1892 „ „ „	0.0686 „	= 24.06

Durchschnittlicher Prozentgehalt 24.03%.

Die Formel, welche wir von diesen Resultaten ableiten, ist
O_3.3HBr; besser dargestellt wird es vielleicht als ein dreifaches
droxybromid durch die Formel $Mo(OH)_3Br_3$. Die theoretischen
ordernisse verlangen 62.02% Br und 24.80% Mo.

Es ist interessant, dafs die langen, gelb gefärbten Nadeln dieses
äparates sich ebenfalls beim Überleiten von Bromwasserstoffgas
er das Oxybromid von Blomstrand bei gelinder Erwärmung
lden. Diese Umsetzung ist leicht erklärlich, wenn man die Gegen-
art oder Bildung von Wasser infolge des Entstehens sekundärer
rodukte in Betracht zieht:

$$MoO_2Br_2 + H_2O + HBr = MoO_3 . 3HBr.$$

Da wir wegen Mangels an Material nicht im stande waren, die wahre Zusammensetzung der rückständigen Substanz, oder Substanzen zu bestimmen, nehmen wir Bezug auf obige Annahme als eine naheliegende Erklärung für das Auftreten des Hydroxybromides in der soeben angegebenen Weise.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Gasform auf Molybdänsäure.

Beim Überleiten des trockenen Säuregases über Molybdänsäure in der Kälte trat eine heftige Reaktion ein, bei welcher bedeutende Hitze entwickelt und Jod frei wurde. Das nichtflüchtige Produkt, welches in dem Schiffchen zurückblieb, hatte eine hell violette Farbe. Es wurde auf die Dauer von zwei Stunden einem Hitzegrade von 45—50° C. ausgesetzt, während ein beständiger Strom trockenen und reinen Gases über dasselbe geleitet wurde. Sodann wurde Kohlensäure eingeleitet, und zwar für dieselbe Zeitdauer, wie oben, während der Hitzegrad auf 50° C. festgestellt wurde. Die von vielen Analysen dieses Präparates abgeleiteten Resultate deuten auf die wahrscheinliche Zusammensetzung $MoO_3.HJ$. Da jedoch die Jodmenge je nach der Länge der Zeit, während welcher das Jodwasserstoffgas einwirkte, sowie nach dem bestehenden Temperaturgrade, schwankte, fühlen wir uns nicht berufen, eine bestimmte Zusammensetzung dieses Präparates anzugeben. Bei sorgfältigem Studium der experimentellen Resultate erschien es uns, dafs verschiedene neue Körper gebildet wurden, die wir jedoch nicht zu trennen im stande waren, und in der That schied sich Jod fortwährend ab, als die Einwirkung des Gases auf die Dauer von 6 bis 8 Stunden bei Erhöhung des Hitzegrades von 105 auf 120° C. fortgesetzt wurde. Zuletzt blieb ein violett-blau gefärbtes Produkt zurück, welches homogen zu sein schien. Da die fortgesetzte Einwirkung des Gases keine weitere Reduktion herbeiführte, wurde Kohlensäure eingeleitet, um es auszutreiben. Das blau gefärbte Produkt veränderte sich beim Aussetzen an der Luft nicht. Wir erhielten also, wie es schien, dasselbe Präparat, welches wir beim Aussetzen des oben erwähnten jodhaltigen Präparates, bei einem Hitzegrade von 200° C. in Kohlensäure erhalten hatten. In der That ergab das zeitweilige Aussetzen des Jodpräparates an der Luft das blau gefärbte Produkt.

Derselbe Apparat, welchen wir bei den Oxybromiden beschrieben haben, wurde hier angewandt. Das Jodwasserstoffgas wurde aus feuchtem Phosphor und Jod dargestellt und sorgfältig getrocknet.

Analysen.

Eine Analyse des blau gefärbten Rückstandes gab folgende Resultate. (Das Molybdän wurde auf dieselbe Weise wie bei den Bromderivaten bestimmt.)

		MoO_3	Mo
0.1099 g	Substanz gaben	0.1053	= 64.19%
0.1017 „	„ „	0.0972	= 63.72 „
0.0807 „	„ „	0.0775	= 64.02 „
0.0959 „	„ „	0.0937	= 64.92 „
0.1386 „	„ „	0.1350	= 64.93 „

Die durchschnittlichen Molybdänprozente betragen daher 64.35%.

Wasserbestimmung:

		H_2O
0.1533 g	Substanz gaben	0.0138 g = 9.00%
0.1673 „	„ „	0.0142 „ = 8.49 „

Der durchschnittliche Prozentgehalt würde daher 8.74% betragen.

Eine intensive Rothitze war notwendig, um den Wassergehalt auszutreiben. Die erhaltenen Zahlen würden zu einem Oxyd von der Formel $Mo_4O_{10}.3H_2O$ führen, welche Formel 64.21 % Mo und 9.03% H_2O verlangt. Jod fand sich in dem Präparate nicht vor; der entwässerte Rückstand war von brauner Farbe. Drei Bestimmungen seines Molybdängehaltes zeigten an, dafs es ein Mo_2O_5 war. Wir können daher kein bestimmt zusammengesetztes Jodpräparat als Resultat der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Molybdänsäure anführen, sondern nur ein „blaues Oxyd", welches als ein Reduktionsprodukt zu betrachten ist.

In diesem Zusammenhange mag die Beobachtung von SCHULZE[1] Erwähnung finden, dafs Molybdänsäure, mit Jodkalium erhitzt, bei Ausschlufs der Luft reduziert wird.

Die entstehenden Produkte haben verschiedene Zusammensetzung, jedoch gelang es, bei Verwendung von 4 Teilen Molybdänsäure und 1 Teil Jodkalium ein bestimmt zusammengesetztes Produkt zu erzielen. Dasselbe erwies sich als ein neues Molybdänoxyd, stahlblau von Farbe, krystallinisch und metallglänzend. Die Analyse ergab Resultate, welche mit der Formel Mo_4O_{11} übereinstimmen. Unser Reduktionsprodukt entspricht diesem Oxyd völlig, nur mit dem Unterschiede, dafs es wasserhaltig ist.

Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure in Gasform auf Molybdänsäure.

Das Fluorwasserstoffgas wurde aus Flufsspat und Schwefelsäure hergestellt und passierte direkt über die in einem Platinschiffchen

[1] *Journ. pr. Chem.* (N. F.) **29**, 440.

befindliche Molybdänsäure. Letzteres wurde in ein Verbrenn rohr aus Platin gebracht, von welchem ein Ableitungsrohr in mit Eiswasser gekühlte Platinflasche führte. Bei einem Hitze von 300—400° C. wurde sämtliche Molybdänsäure in ein flüc Produkt verwandelt, welches sich am vorderen Teile des Platin in Krystallen absetzte. Dieselben hatten eine eigentümlich Farbe, und wenn das Rohr, in welchem diese Krystalle subli worden waren, gegen das Licht gehalten wurde, schien es violetten Joddämpfen gefüllt zu sein, eine Erscheinung, die jedoch durch die Reflexion des Lichtes von den Seiten der fla nadelgleichen Krystalle erklärt. Es sei noch erwähnt, dafs Ko säure vor dem Auseinandernehmen des Apparates durch dens geleitet wurde, um das Fluorwasserstoffgas auszutreiben. Die P flasche enthielt auch das flüchtige Molybdänprodukt nebst bedeutenden Menge Fluorwasserstoffsäure. Letztere wurde Einleiten von Kohlensäure ausgetrieben.

Das neue Produkt erwies sich beim Entfernen desselben den Gefäfsen als zerfliefslich und zersetzte sich allmählich Bildung eines „blauen Molybdänoxyds". Es griff Glas an, wa löslich, oder fast unlöslich in Wasser, löste sich jedoch in Fluorwasser säure zu einer farblosen Flüssigkeit. Teile davon wurden so sc als möglich in Platintiegeln abgewogen und das Molybdän als faches Oxyd durch Abdampfen mit Salpetersäure und darauffolge gelindes Erhitzen bestimmt. Molybdän-Bestimmung:

	MoO_3	Mo
0.0526 g Substanz gaben	0.0479 g	= 60.70 %
0.1066 „ „ „	0.0967 „	= 60.66 „
0.1166 „ „ „	0.1051 „	= 60.08 „
0.1265 „ „ „	0.1164 „	= 61.35 „

Der Durchschnitt in diesen Bestimmungen beträgt 60.69 % Mo

Indem wir in Betracht ziehen, dafs dieses Präparat auf die Weise gebildet wurde, wie das Molybdänsesquioxydtetrabromid, er sich bei Vergleichung der Resultate, dafs dieselben sehr genau einem Oxyfluorid von entsprechender Formel $Mo_2O_3Fl_4$, we 60.76 % Mo verlangt, übereinstimmen.

Beim Experimentieren mit obigem Oxyfluorid beobachteten mehrere Male die Bildung einer farblosen Flüssigkeit in ger Menge, welche beim Verdampfen mit Salpetersäure eine betr liche Menge Molybdänsäure hinterliefs. Dieselbe ist vielleicht a der sehr flüchtigen Verbindung $MoO_3.2HCl$ und der unbestän

flüssigen $MoO_3.3HBr$. Wir versuchten ihre Zusammensetzung festzustellen, stiefsen aber bei der Gewinnung wirklich reinen Materials auf so grofse Schwierigkeiten, dafs wir den Versuch endlich aufgaben. Das Verfahren zur Gewinnung dieses Präparates ist mit grofsen Unannehmlichkeiten verbunden, und die Ausbeute erwies sich als höchst ungewifs.

Nur ein anderes Molybdän-Oxyfluorid ist bekannt, nämlich das von SCHULZE[1] durch Zusammenschmelzen metallischer Fluoride mit Molybdänsäure bei Ausschlufs der Luft dargestellte, welches die Formel $MoO_2.Fl_2$ hat.

Wenn wir die Einwirkung gasförmiger Haloidsäuren auf Molybdänsäure zusammenfassen, so ergiebt sich erstens, dafs Salzsäuregas die Säure in eine feste, sehr flüchtige Verbindung, $MoO_3.2HCl$, verwandelt; zweitens, dafs Bromwasserstoffsäure Molybdänsäure in eine flüchtige, bräunlich gelbe Flüssigkeit, $MoO_3.3HBr$, verändert, welche bei niedrigen Temperaturgraden und vermindertem Druck in langen gelben Nadeln auftritt und aufserdem eine schön krystallisierte feste Verbindung von der Formel $Mo_2O_3.Br_4$; drittens, dafs Jodwasserstoffsäure Molybdänsäure zu einem neuen Oxyd $Mo_4O_{10}.3H_2O$ reduziert; viertens, dafs Fluorwasserstoffsäure Molybdänsäure in zum wenigsten ein wohlgeformtes, jedoch flüchtiges Produkt verwandelt, dessen Zusammensetzung durch die Formel $Mo_2O_3Fl_4$ dargestellt wird.

PÜTTBACH[2] teilt die bekannten Molybdänoxychloride in zwei Klassen:

Gesättigte	und	ungesättigte
$MoOCl_4$		$Mo_2O_3Cl_7$
$Mo_2O_3Cl_6$		—
$Mo_3O_5Cl_8$		$Mo_2O_3Cl_4$
MoO_2Cl_2		—

Nur ein Oxybromid ist bekannt mit der Formel MoO_2Br_2. Durch unsere Versuche reiht sich diesem die Verbindung $Mo_2O_3Br_4$ an, welches $Mo_2O_3Cl_4$ entsprechen würde. Letzteres ist von leicht brauner Farbe, während ersteres tief purpurrot ist. SCHULZES Oxyfluorid würde MoO_2Cl_2 und MoO_2Br_2 entsprechen, während das von uns dargestellte mit $Mo_2O_3Cl_4$ und $Mo_2O_3Br_4$ übereinstimmt. PÜTTBACHS Einteilung setzt das Vorhandensein eines sechswertigen Molybdänatoms in den gesättigten Verbindungen voraus, während die ungesättigten als von zwei Molekülen $MoCl_5$ abgeleitet angesehen

[1] *Journ. pr. Chem.* (N. P.) **21**, 442.
[2] *An.* **201**, 137.

werden, in welchen für äquivalente Chlormengen Sauerstoff substituiert wird.

Unserem Oxybromid $Mo_2O_3Br_4$ und Oxyfluorid $Mo_2O_3Fl_4$ mag ein ähnlicher Ursprung zugeschrieben werden, wenn auch das ihnen entsprechende Pentabromid und Pentafluorid nicht bekannt ist. Die Verbindung $MoO_3 . 3HBr$, wie auch $MoO_3 . 2HCl$ setzt das Vorhandensein eines sechswertigen Molybdänatoms voraus und mag eigentlich als ein Hydroxybromid von der Formel $Mo(OH)_3Br_3$ und als ein Derivat des unbekannten Hexabromids $MoBr_6$ betrachtet werden.

Chemisches Laboratorium der Universität von Pennsylvanien. 15. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1893.

Zur Kenntnis der Palladiumsulfide.

Von

P. Petrenko-Kritschenko.

Unter den Schwefelverbindungen des Palladiums wird PdS zu am wenigsten untersuchten gezählt. Zwar hatten schon Berzelius[1] Vauquelin[2] Versuche angestellt, um diese Verbindung darzu-len; sie konnten aber kein bestimmtes Resultat erhalten, weil analytischen Daten von den theoretischen um 4—6% abweichen. bessere Resultate erhielt Fellenberg,[3] der PdS durch Fällen s Palladiumoxydulsalzes mit H_2S bereitete; seine Analyse ergab 55% Pd, anstatt der theoretischen 76.86%. Es ist aber zu ıerken, dafs die von Fellenberg eingeschlagene Methode der alyse nicht geeignet ist, grofses Vertrauen zu erwecken. Er hte nämlich das Schwefelpalladium in einem Strom von Wasserstoff l wog den Rückstand als Palladinm; es ist aber aus Schneiders suchen bekannt,[4] dafs die Schwefelverbindungen des Palladiums ch H sehr schwer zersetzt werden, und es scheint deshalb nicht wandsfrei, den bei dieser Reaktion erhaltenen Rückstand für lständig reines Metall anzunehmen.

Aufserdem ist darauf hinzuweisen, dafs die Eigenschaften des her als PdS angesprochenen Körpers sehr ähnliche sind wie jenigen der besser charakterisierten Verbindung Pd_2S, so dafs e erneute Untersuchung des Palladiumsulfüres erwünscht erschien. selbe wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. G. Krüss unter-mmen, und ich möchte kurz über die bis jetzt erhaltenen Resultate ichten.

Um PdS darzustellen, habe ich eine schwach mit HCl angesäuerte ung eines Palladiumoxydulsalzes mit H_2S gefällt und den erhal-en amorphen schwarzen Niederschlag mit heifsem Wasser, Alkohol, ., wieder mit Alkohol und schliefslich mit Äther gewaschen. Vor Analyse wurde die Substanz in einem CO_2-Strom bei 150° ge-

---

[1] *Pogg. Ann.* **18**, 454. — [2] *Ann. Chim. Phys.* **88**, 167.
[3] *Pogg. Ann.* **50**, 61. — [4] *Journ. pr. Chem.* **8**, 115.

trocknet. Die Analyse wurde in der Art ausgeführt, dafs das Sulfid durch längeres Erwärmen mit Salpetersäure oxydiert und in der von Salpetersäure freien Lösung zuerst Pd[1] und im Filtrat bestimmt wurden.

1.	0.1702 g Substanz gaben	0.1274 g Pd	und	0.3175	$BaSO_4$
2.	0.0851 „ „ „	0.0636 „ „	„	0.1590	„
3.	0.1403 „ „ „	„ „	„	0.2589	„

	Berechnet für PdS	Gefunden		
		1	2	3
Pd	76.86%	74.85	74.73	—
S	23.14 „	25.60	25.64	25.38

Meine analytischen Daten weichen noch mehr von den für PdS berechneten ab, als es in FELLENBERGS Versuchen der Fall war. Vielleicht ist die ziemlich grofse Abweichung der Zusammensetzung des Sulfids von PdS durch die Schwierigkeit zu erklären, die letzten Spuren von Schwefel aus der Verbindung zu entfernen. Wie dem auch sei, die Frage über die Existenz von PdS kann noch als offen betrachtet werden, da weder FELLENBERGS Analysen noch die meinigen die Existenz dieser Verbindung wirklich beweisen.

Aufser den beschriebenen Versuchen habe ich noch probiert, PdS durch Erwärmen von K_2PdCl_4 in einem H_2S-Strom bei verschiedenen Temperaturen auf trockenem Wege darzustellen.

Der eigentliche Zweck des Versuches, PdS zu bekommen, wurde nicht erreicht; es sind aber Resultate erhalten worden, die vielleicht von Interesse sind, da sie Fingerzeige in Bezug auf den Übergang der verschiedenen Schwefelverbindungen des Palladiums ineinander zu enthalten scheinen.[2]

Vorläufige Versuche hatten ergeben, dafs die Reaktion von trockenem H_2S auf K_2PdCl_4 bei 150° anfängt und im Verlauf von zwei Stunden ihren Abschlufs findet, eine weitere Erwärmung in den Grenzen von 160—200° verändert das Produkt nicht. Bei ungefähr 240° fängt dann eine neue Reaktion an, die aber auch schnell vollendet wird, und eine noch weitere Erwärmung in den Grenzen von 250—300° ruft keine Reaktion hervor.

Die analysierten Proben von schwarzen glänzenden Kryställchen des Sulfids werden mit heifsem Wasser, Alkohol, CS_2 und Äther gewaschen und in einem CO_2-Strom bei 150° getrocknet.

---

[1] FRENKEL, *Diese Zeitschr.* 1, 217 (1892).

[2] SCHNEIDER. *Journ. pr. Chem.* 8, 103.

Analyse der Substanz, die durch Einwirkung von H_2S auf K_2PdCl_4 bei 190° erhalten wurde:

0.1576 g Substanz gaben 0.1143 Pd und 0.3107 $BaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden
	PdS	PdS_2	
Pd	76.86	62.36	72.52
S	23.14	37.64	27.07

Die Reaktion von H_2S auf K_2PdCl_4 bei 290° wurde in zwei Versuchen studiert: in einem ersten Versuche habe ich sehr langsam und allmählich die Temperatur erhöht, in einem zweiten wurde der Apparat schnell bis zu dieser Temperatur erwärmt. Die Analysen haben ergeben, dafs man dabei ganz verschiedene Produkte erhält.

Analyse der Substanz, die bei langsamem Erwärmen erhalten wurde:

0.0944 g Substanz gaben 0.0766 Pd und 0.1268 $BaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden
	PdS	Pd_2S	
Pd	76.86	86.88	81.14
S	23.14	13.12	18.45

Analyse der Substanz, die bei schnellem Erwärmen erhalten wurde:

0.1887 g Substanz gaben 0.1415 Pd und 0.3490 $BaSO_4$.

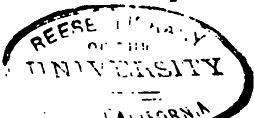
	Berechnet für PdS	Gefunden
Pd	76.86	74.98
S	23.14	25.38

Es fragt sich nun, wie man diese Resultate deuten soll.

Man kann annehmen, dafs bei 190° PdS mit einer Beimengung von Schwefel erhalten wird, bei 290° aber entweder ein reineres PdS oder Produkte seiner Zersetzung, Pd_2S, gemischt mit S. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dafs die analysierten Präparate von vornherein verschiedene Gemische von Pd_2S mit S waren.

Weder die erste noch zweite Erklärung scheint wenig plausibel zu sein, denn es ist ja schwer, zu glauben, dafs ein so hoher Gehalt von freiem Schwefel (5—10%) in Präparaten, die sorgfältig mit CS_2 gewaschen waren, enthalten sei.

Mir erscheint als wahrscheinlicher folgende Erklärung: Je nach den verschiedenen Bedingungen der Temperatur und Schnelligkeit des Erwärmens werden verschiedene Gemische von PdS_2 und Pd_2S gebildet: bei 190° ein Gemisch, das vorherrschend PdS_2 enthält, bei 290° entweder ein Gemisch von gleichen Quantitäten Pd_2S und



PdS_2, oder ein Gemisch beider Sulfide, das jetzt zum gröſsten Teile jedoch aus Pd_2S besteht. Schlieſslich ist nochmals darauf hinzuweisen, daſs wir auch nach obigen Versuchen keine sicheren analytischen Belege für die Existenz eines Palladiumsulfürs von der Form PdS besitzen.

Chemisches Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1893.

Iber die Zuverlässigkeit der Phesphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat insbesondere nach der Molybdänmethode.

Von

HUGO NEUBAUER,
Assistenten an dur agriculturchemischen Versuchsstation Pommeritz.

II. Mitteilung.[1]

Ehe ich dazu übergehen kann, über das Verfahren von ABESSER, ı und MÄRCKER zu reden, muſs ich die Besprechung einiger suche vorausschicken, welche geeignet sind, die etwas verkelten Verhältnisse aufzuklären, die dabei obwalten.

Wenn man die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat timmen will, so hat man sich bei der Ausfällung als Magnesiumnoniumphosphat vor zwei entgegengesetzten Fehlern zu hüten. · Niederschlag darf weder zu wenig, noch zuviel Magnesia halten. Es ist deshalb wichtig, das Vorhandensein dieser Fehler ch einfache Reaktionen feststellen zu können. Enthält der Niederlag zu wenig Magnesia, so ist bei starker Glut eine entsprechende nge Phosphorsäureanhydrid flüchtig und kann auf die früher anebene Art nachgewiesen werden. Ob der Niederschlag zuviel gnesia enthält, läſst sich bequem und sicher in der von TOLLENS egebenen Weise finden (*Journ. Landwirtsch.* 1882, S. 48). Versetzt ı nach seiner Angabe den in Wasser suspendierten geglühten sphorsäureniederschlag mit einer geringen Menge einer neutralen, serigen Lösung von Silbernitrat, so färbt sich, besonders wenn ı erhitzt, ein Niederschlag, welcher überschüssiges Magnesiumd enthält, infolge der Bildung von Silberorthophosphat gelb. Reaktion ist genügend empfindlich.

Es gilt nun zu untersuchen, unter welchen Umständen der sphorsäureniederschlag die für die genaue Bestimmung allein uchbare Zusammensetzung $MgNH_4PO_4$ hat.

Schon aus dem in meiner I. Mitteilung über die Methode von ITZSCH, ROHN und WAGNER Gesagten geht hervor, daſs bei Gegenwart n viel Ammonsalz der Niederschlag unter Umständen zu wenig Mag-

[1] Die I. Mitteilung befindet sich in *dieser Zeitschr.* 2, 45—50 (1892).

nesiumoxyd enthält. Von vornherein liegt auch die Vermutung nahe, dafs die Magnesiumchloridmenge, welche beim Ausfällen des Niederschlags zugegen ist, einen wesentlichen Einflufs auf dessen Zusammensetzung ausübt. Deshalb wurden zunächst Versuche mit Phosphorsäurelösung angestellt, welche das Magnesiumchlorid im äquivalenten Verhältnis enthält, also mit einer salzsauren Lösung von Magnesiumammoniumphosphat. Das Präparat war genügend rein, denn es gab nicht die TOLLENSsche Reaktion mit Silbernitrat, und 0.3020 g davon verloren beim Glühen nur 0.0002 g P_2O_5.

50 ccm der Lösung von Magnesiumammoniumphosphat, entsprechend 0,2002 P_2O_5, wurden mit verschiedenen Mengen Ammonchlorid versetzt und sodann 25 ccm Wasser und 25 ccm 10⁰/oige Ammoniaklösung zugefügt. Der Niederschlag entstand also stets in 100 ccm einer $2^1/_2$ ⁰/oigen Ammoniaklösung. Es wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt. Nach seiner vollständigen Abscheidung wurde der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und mit aufgelegtem, mit Magnesiumoxyd versehenem Deckel geglüht. Von den beiden Filtraten wurde das eine mit Phosphorsalzlösung, das andere mit Magnesiamischung in geringer Menge versetzt und das Gewicht der dadurch abgeschiedenen Niederschläge bestimmt.

1. Kein Ammonchlorid zugefügt. Die Lösung enthielt nur soviel, als der zugesetzten Salzsäure entsprach: 0,3 g.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.1996	0.0005	0.2001
0.1996	0.0006	0.2002

Im Filtrat:

P_2O_5 : Spur
MgO : 0.0005 g.

2. Soviel Ammonchlorid zugesetzt, dafs beim Ausfällen des Niederschlags 2.5 g zugegen waren.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0 1985	0.0016	0.2001
0.1986	0.0016	0.2002

Im Filtrat:

P_2O_5 : Spur
MgO : 0 0011 g.

3. Soviel Ammonchlorid zugesetzt, dafs beim Ausfällen des ›derschlags 5 g zugegen waren.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.1957	0.0044	0.2001
0.1956	0.0044	0.2000

Im Filtrat:

P_2O_5 : Spur
MgO : 0.0032 g.

Endlich wurde noch folgender Versuch angestellt: Eine 0.70 g $_2P_2O_7$ entsprechende Menge Magnesiumammoniumphosphat wurde 10 ccm verdünnter Salzsäure aufgelöst, mit 123 ccm einer ›rsättigten Ammonchloridlösung und 67 ccm 10%iger Ammoniak-ıng versetzt. Der Niederschlag entstand also in 200 ccm einer ıähernd gesättigten Ammonchloridlösung. Nach einiger Zeit wurde Niederschlag von der Lösung getrennt und beide gesondert ersucht.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.4314	0.0156	0.4470

In der Lösung:

₅ : Mit Molybdänlösung deutlich erkennbar, jedoch zur Bestimmung zu unbedeutend,
› : 0.0127.

Es fällt also auch ohne Magnesiumchloridüberschufs die ge-ıte Phosphorsäure nieder, selbst in konzentrierter Ammonchlorid-ung. Der Niederschlag besitzt aber nie die richtige Zusammen-zung. Er enthält stets zuviel Phosphorsäure, und zwar einen um größseren Überschufs davon, je konzentrierter die Ammonsalz-ung ist, in der er entsteht. Diesen Fehler vermag die Anwesen-

heit einer Magnesiumchloridmenge nicht zu verhindern, welche zur Bildung eines Niederschlags von richtiger Zusammensetzung gerade ausreicht.

Es bleibt nunmehr noch übrig zu untersuchen, wie der Niederschlag zusammengesetzt ist, der bei Magnesiumchloridüberschufs entsteht. Alle hierüber angestellten Versuche zeigten übereinstimmend, dafs der bei Magnesiumchloridüberschufs entstehende Niederschlag stets mindestens soviel Magnesia enthält, als der Zusammensetzung $MgNH_4PO_4$ entspricht, selbst in konzentrierter Ammonsalzlösung. Während also das Ammonsalz einen so wesentlichen Einflufs auf die Zusammensetzung eines ohne Magnesiumsalzüberschufs gefällten Niederschlags ausübt, ist es vollkommen einflufslos, wenn bei der Fällung ein solcher vorhanden ist. Es stand deshalb zu hoffen, dafs durch das Fällen bei Magnesiumsalzüberschufs eine genaue Phosphorsäurebestimmung ermöglicht würde. Leider hat sich diese Hoffnung nicht erfüllt, da eine neue Fehlerquelle hinzukommt, die kaum mit vollkommener Sicherheit auszuschliefsen ist:

Bei Überschufs an Magnesiumsalz fällt nur dann reines $MgNH_4PO_4$ aus, wenn bei seinem Entstehen blofs gerade soviel freies Ammoniak vorhanden ist, als zu seiner Abscheidung eben ausreicht. Jeder Überschufs an Ammoniak bewirkt, dafs der Niederschlag zuviel Magnesia enthält.

Wenn man zu der Phosphorsäurelösung, welche Magnesiumsalz im Überschufs enthält, mit der äufsersten Vorsicht so langsam Ammoniaklösung zufügt, dafs der Niederschlag vollkommen Zeit findet, sich in neutraler Flüssigkeit abzuscheiden, dann besitzt er die richtige Zusammensetzung. Selbstverständlich mufs man schliefslich einen Überschufs an Ammoniak zusetzen, um sicher zu sein, dafs der Niederschlag sich vollkommen abscheidet. Dieser Überschufs schadet aber nur dann nichts, wenn der Niederschlag schon vollkommen ausgeschieden ist.

Lange glaubte ich, dafs es möglich sein müsse, die Ammoniakzugabe so einzurichten, dafs ein Niederschlag von der gewünschten Zusammensetzung entsteht, auch wenn nur soviel Sorgfalt beobachtet wird, als praktisch durchführbar erscheint. Ich neutralisierte die ammoniakalische Phosphorsäurelösung mit Salzsäure, d. h. fügte nur soviel zu, bis der entstehende gelbe Niederschlag eben anfing, sich nicht mehr sofort zu lösen und die Lösung nicht mehr nach Ammoniak roch, setzte neutrale ammonchloridhaltige Magnesiumchloridlösung zu

l sodann tropfenweise unter Umrühren soviel verdünnte Ammoniak-
ıng, bis eben ein Niederschlag entstand. Sowie dies eintrat, hörte
mit der Ammoniakzugabe auf, liefs eine Weile stehen, fügte noch
e geringe Menge Ammoniak zu und nach abermaliger Pause end-
ı einen Überschufs davon. Zuweilen erhielt ich bei diesem Ver-
ren das richtige Ergebnis, in der Regel jedoch wogen die ge-
hten Niederschläge etwas (0 — 1.5 mg) zuviel und gaben mehr
ır weniger stark die TOLLENSsche Reaktion mit Silbernitrat. Es
t sich nicht leugnen, dafs für viele Zwecke diese Annäherung
die Wahrheit genügt, es wäre aber doch wünschenswert, ein Ver-
ren zu finden, das noch viel höhere Genauigkeit gewährleistet.

Die Gegenwart von Ammonsalz bei der Fällung in sehr grofsen
ngen vermag durchaus nicht zu verhindern, dafs der Niederschlag
iel Magnesiumoxyd enthält. Diese Erscheinung deutet darauf
, dafs nicht basische Magnesiumverbindungen mechanisch durch
ı rasch entstehenden Niederschlag mit niedergerissen werden,
ıdern dafs bei Ammoniak- und Magnesiumsalzüberschufs ein Teil
: Phosphorsäure als Trimagnesiumphosphat fällt.

Die Abscheidung der Phosphorsäure als reines $MgNH_4PO_4$
ıeitert also an der Schwierigkeit, jeden Ammoniaküberschufs beim
tstehen des Niederschlags fernzuhalten. Ich versuchte auch, die
utralität der Flüssigkeit mit Hilfe eines Indikators zu überwachen,
ır ebenfalls ohne Erfolg.

Wenn man die ammoniakalische Lösung von Ammoniumphosphat,
eine grofse Menge von Ammonmolybdat enthält, mit Salzsäure
setzt, solange der sich bildende gelbe Niederschlag immer noch
schwindet, erhält man schliefslich eine Lösung, welche blaues
kmuspapier rötet, in der wahrscheinlich freie Phosphormolybdän-
re vorhanden ist. Bringt man nun Magnesiumchlorid im Über-
ufs und sodann Ammoniak zu, so bildet sich jedenfalls zunächst
ımoniumphosphomolybdat, und erst ganz allmählich leitet ein weiterer
satz von Ammoniak den Zerfall dieses Moleküls und die Aus-
ıeidung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat ein. Es
cheint deshalb sehr leicht erklärlich, dafs es aufserordentlich
ıwierig ist, den gerade ausreichenden Ammoniakzusatz genau zu
nessen.

Auch eine andere Erscheinung, die beim Fällen der Phosphor-
ıre aus annähernd neutraler Lösung bei Gegenwart von Ammon-
lybdat stets eintritt, wird durch diese Überlegung verständlich,
nlich dafs der Niederschlag sehr merkliche und oft sehr störende

Mengen freier Molybdänsäure enthält. Dieselbe rührt von der Zersetzung der Phosphormolybdänsäure durch Ammoniak und Magnesiumchlorid her. Da die freie Molybdänsäure in Wasser schwer löslich ist, scheidet sie sich zugleich mit dem entstehenden Magnesiumammoniumphosphat ab, wird von diesem zum Teil eingehüllt und vermag sich deshalb in dem später zugesetzten Ammoniak nicht vollständig zu lösen.

Die Abscheidung freier Molybdänsäure tritt natürlich nicht ein, wenn schon vor der Phosphorsäurefällung Ammoniak in genügender Menge vorhanden ist. Dann hat das Ammoniak die Molybdänsäure in leicht lösliches Ammonmolybdat verwandelt, das aus dem Phosphorsäureniederschlag vollständig ausgewaschen werden kann.

Die besprochenen Schwierigkeiten bei der Herstellung eines reinen Niederschlags von $MgNH_4PO_4$ sind nicht so grofs bei Abwesenheit von Molybdänsäure und bei nur geringem Magnesiumchloridüberschufs. Ich versuchte deshalb auch dadurch eine genaue Phosphorsäurebestimmung zu ermöglichen, dafs der nach Peitzsch, Rohn und Wagner gefällte, ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit einer geringen Menge Magnesiumchlorid versetzt und durch Ammoniak vorsichtig wieder ausgefällt wurde. Die Ergebnisse nähern sich der Wahrheit auch vielmehr als die durch einmalige Fällung erhaltenen, sie sind aber immerhin noch nicht zuverlässig genug, überdies zusehr von der Geschicklichkeit und Sorgfalt des Arbeiters abhängig, und das ganze Verfahren ist zu umständlich, um für praktische Zwecke verwertbar zu sein.

Die bisher gefundenen Eigenschaften des Niederschlags von Magnesiumammoniumphosphat geben den Schlüssel zum Verständnis der Ergebnisse, welche die verschiedenen Modifikationen der Molybdänmethode liefern.

Nach Peitzsch, Rohn und Wagner fügt man zu einer Lösung von Ammoniumphosphat in überschüssigem Ammoniak nach und nach Magnesiumchlorid. Der Zusatz geschieht langsam genug, dafs fast die gesamte Phosphorsäure ausfällt, ehe ein Überschufs an Magnesiumchlorid vorhanden ist. Die anwesenden Ammonsalze haben also Gelegenheit, ihren Einflufs in der oben beschriebenen Weise geltend zu machen. Der Niederschlag enthält deshalb immer zu wenig Magnesia, und beim Glühen ist eine entsprechende Menge Phosphorsäure flüchtig. Von der sehr geringen Phosphorsäuremenge, welche erst bei Magnesiumchloridüberschufs fällt, mufs selbstverständlich ein kleiner Teil als Trimagnesiumphosphat fallen, da alle

ingungen dazu vorhanden sind. Wenn man aber bedenkt, dafs ein gröfserer Niederschlag beim Verfahren nach PEITZSCH, IN und WAGNER fast augenblicklich abscheidet, mufs man ohne :eres einsehen, dafs diese Spuren Trimagnesiumphosphat über- pt nicht nachgewiesen werden können. Wohl aber ist es möglich, bei der Bestimmung sehr kleiner Phosphorsäuremengen nach : WAGNERschen Verfahren der viel langsamer ausfallende Nieder- ag erst teilweise oder ganz bei Magnesiumsalzüberschufs ent- ıt. Deshalb findet man bei der Bestimmung sehr geringer Phos- rsäuremengen leicht zu viel.

Lange nicht so einfach liegen die Verhältnisse beim Verfahren nach :SSER, JANI und MÄRCKER. In ihrer Abhandlung geben dieselben aue Regeln zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdän- .hode.[1] Sie schreiben vor, den beim Lösen des gelben Nieder- lags unvermeidlichen Ammoniaküberschufs mit Salzsäure zu ıtralisieren, „bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr nell, sondern nur allmählich wieder auflöst", die Magnesia- ıchung zur „schwach ammoniakalischen Lösung" zu fügen und ann $^1/_3$ des Volumens 10 %ige Ammoniaklösung zuzugeben. :nn sich aber der durch das Zufügen von Salzsäure entstehende derschlag nur noch langsam löst, ist die Flüssigkeit gar nicht hr ammoniakalisch, sondern schon schwach sauer, wie bereits n hervorgehoben wurde. Fügt man neutrale Magnesiumchlorid- ıng hinzu, so entsteht kein Niederschlag; beim Zufügen am- niakalischer Magnesiumchloridlösung bewirkt jedoch das Am- niak den Beginn der Abscheidung. Ja es kann sogar der Fall treten, dafs das verdünnte Ammoniak der Magnesiamischung h nicht einmal genügt. Dann fällt nur ein Teil des Nieder- lags oder gar nichts aus, und die Fällung vollzieht sich erst bei nachfolgenden Ammoniakzugabe. ABESSER, JANI und MÄRCKER en nichts über die Art des Zufügens von Magnesiamischung und moniak. Erst seit dem Erscheinen der Abhandlung von PEITZSCH, HN und WAGNER ist es allgemein bekannt, dafs das Ergebnis der stimmung wesentlich dadurch beeinflufst wird, ob die Fällung nell oder langsam geschieht. Man sieht, dafs die Verhältnisse r verschieden sind, unter denen der Niederschlag entstehen kann. : Einflufs aller dieser Verhältnisse auf das Ergebnis der Be- nmung mufs untersucht werden.

---

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* **12**, 239.

Nach dem, was oben über die Eigenschaften des Niederschlags gesagt wurde, sind drei verschiedene Zustände bei seinem Entstehen besonders zu beachten:

1. Der Niederschlag entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, die keinen Magnesiumsalzüberschufs enthält. Die Folge ist: Die in der Flüssigkeit vorhandenen Ammonsalze bewirken, dafs der Niederschlag weniger Magnesia enthält, als der normalen Zusammensetzung entspricht. Dann ist ein Teil der Phosphorsäure bei starker Glut flüchtig, und das Ergebnis fällt zu niedrig aus.

2. Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschufs, und während seiner Abscheidung ist niemals Ammoniaküberschufs vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag besitzt die normale Zusammensetzung, das Ergebnis fällt richtig aus.

3. Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschufs, und während seiner Abscheidung ist stets Ammoniaküberschufs vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag enthält mehr Magnesiumoxyd, als der normalen Zusammensetzung entspricht, das Ergebnis fällt zu hoch aus.

Vergegenwärtigt man sich die praktische Ausführung der Fällung nach Abesser, Jani und Märcker, so sieht man leicht ein, dafs dabei folgendes eintreten kann:

A. Der gesamte Niederschlag bildet sich im Zustand 1. Dies geschieht, wenn das Ammoniak der Magnesiamischung, mit der tropfenweise unter Umrühren gefällt wird, so stark ist, dafs alle Phosphorsäure ohne Magnesiaüberschufs in der Flüssigkeit ausfällt. Der darauf folgende Magnesiumchlorid- und Ammoniakzusatz ist dann einflufslos, und das Ergebnis stimmt mit dem nach dem Wagnerschen Verfahren erhaltenen überein.

B. Bei der Bildung des Niederschlags treten nacheinander alle drei Zustände ein Dies geschieht, wenn man tropfenweise unter Umrühren die Magnesiamischung zugiebt und das Ammoniak derselben von solcher Konzentration ist, dafs die Abscheidung des Niederschlages bei Magnesiamangel beginnt, aber bei Magnesiaüberschufs noch andauert. Hier können sich die Fehler fast ausgleichen.

Die Bildung des Niederschlags ausschliefslich im Zustand 2 ist, wie oben dargelegt wurde, praktisch nicht durchführbar.

C. Wenn man tropfenweise unter Umrühren Magnesiamischung d Ammoniak zugiebt, bildet sich der Niederschlag meist nur im und 3. Zustand. Das $2^{1}/_{2}$%ige Ammoniak der üblichen Magnesia-schung ist so schwach, dafs der Niederschlag erst bei Magnesia-erschufs zu entstehen beginnt. Dann wird das Ergebnis zu hoch d zwar um so mehr, je schneller man die Fällung ausführt, ein geringerer Teil des Niederschlags sich also in neutraler Flüssigkeit den kann.

D. Im 3. Zustand allein bildet sich der Niederschlag, wenn n Magnesiamischung und Ammoniak schnell zufügt. Das Ergebnis dann noch mehr zu hoch als bei C.

Alle diese Folgerungen aus den Eigenschaften des Nieder-ılags werden durch den direkten Versuch mit Phosphorsäure-stimmungen nach Abesser, Jani und Märcker vollkommen be-tigt. Auch die Ergebnisse der Citratmethode, also der Phosphor-ırefällung in ammoniakalischer Lösung mit Magnesiamischung bei genwart von viel Ammoncitrat, bestätigen die bisher gewonnenen ısichten über die Eigenschaften des Magnesiumammoniumphosphats. ıs Ammoncitrat verhindert fast ganz das Ausfallen von Calcium-, sen-, Aluminiumphosphat in ammoniakalischer Flüssigkeit, deshalb rd die auf diese Thatsache gegründete Citratmethode, die schnell m Ziele führt, sehr häufig verwendet, obwohl allgemein bekannt dafs die annähernd richtigen Ergebnisse derselben nur durch sgleichung zweier Fehler zu stande kommen: Einerseits enthält Niederschlag stets Kalk und giebt die Tollenssche Reaktion Orthophosphat und andererseits wird eine geringe Menge Phos-rsäure am Ausfallen verhindert. — Das Ammoncitrat verzögert Abscheidung des Niederschlags so, dafs derselbe erst nach dem ügen der gesamten Magnesiamischung zu entstehen anfängt. Niederschlag bildet sich also im Zustand 3 und mufs deshalb h bei Abwesenheit von Kalk die Tollenssche Reaktion geben, l er Trimagnesiumphosphat enthält. Fügt man aber absichtlich einer Ammoncitrat enthaltenden ammoniakalischen Phosphorsäure-ung, die jedoch frei von allen Basen ist, die mit Phosphorsäure wer lösliche Verbindungen eingehen können, so langsam Mag-siamischung, dafs sich die Hauptmenge des Niederschlags bei gnesiumchloridmangel bildet, dann fällt der gröfste Teil im Zu-nd 1 und nur ein geringerer Teil im Zustand 3 aus. Es mufs so bei starker Glut Phosphorsäure flüchtig sein. Alles dies wird urch den Versuch bestätigt; nur zeigt sich, dafs auch trotz des

schnellen Zufügens der Magnesiamischung eine kleine Menge der gefällten Phosphorsäure flüchtig ist. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dafs sich aus kalkfreier Phosphorsäurelösung der Niederschlag trotz der Gegenwart von Ammoncitrat ziemlich schnell abzuscheiden beginnt, dafs also doch auch beim schnellen Zufügen des Fällungsmittels eine geringe Menge Phosphorsäure bei Magnesiamangel ausfällt.

Im folgenden sind nun die Ergebnisse einiger Phosphorsäurebestimmungen in einer Natriumphosphatlösung nach dem Verfahren von Abesser, Jani und Märcker und der Citratmethode zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch das Resultat der direkten Fällung mit Magnesiamischung, das nach dem Verfahren von Peitzsch, Roh- und Wagner und das nach der von mir versuchten und oben (S. 25 beschriebenen Modifikation der Molybdänmethode erhaltene mit angeführt. Der Phosphorsäuregehalt der Lösung wurde in der spät zu beschreibenden Weise festgestellt. Bei jeder Bestimmung wurd wie stets, das Glühen der vollkommen weifsen Niederschläge solan fortgesetzt, bis dieselben, längere Zeit über dem Gebläse erhit durchaus nicht mehr an Gewicht abnahmen. Die geglühten Niederschläge wurden mit der Tollensschen Reaktion auf Trimagnesiumphosphat geprüft und während des Glühens etwa flüchtige Phosphorsäure durch das Auflegen mit Magnesiumoxyd versehener Deckel festgehalten. Bei den durch direkte Fällung, nach der Wagnerschen und der Citratmethode erhaltenen Niederschlägen konnte auf die Weise auch die Menge der flüchtigen Phosphorsäure ermittelt werden. Selbstverständlich überzeugte ich mich vorher auf das genaueste, dafs die mit Magnesiumoxyd versehenen Tiegeldeckel nicht unter dem Einflufs des verbrennenden Gases allein an Gewicht zunahmen. Bei hohem Schwefelgehalt des Gases ist ein solcher Fall wohl denkbar. Die quantitative Bestimmung gelingt nicht, wenn ein Teil der Phosphorsäure in annähernd neutraler Lösung gefallen ist, wegen der grofsen Menge beigemengter Molybdänsäure. Diese wird in der Hitze leicht teilweise reduziert und kann in diesem Zustande von dem präparierten Deckel nicht mehr vollständig durch Erhitzen entfernt werden, selbst nicht in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff oder Stickstoffsauerstoffverbindungen. Ich mufste mich deshalb in diesem Falle auf qualitative Prüfung beschränken.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor: Die Ergebnisse der Molybdänmethode sowohl in der Modifikation von Peitzsch, Rohn und Wagner als in der von Abesser, Jani und Märcker ent-

Analysen von Dinatriumphosphatlösung.

ır Analyse verwandt 50 ccm Lösung = 0.1450 P_2O_5, entsprechend 0.2266 $Mg_2P_2O_7$.

	Gewicht des geglühten Niederschlags	Abweichung vom richtigen Gewicht	Flüchtige P_2O_5	Tollensche Reaktion
. Molybdänmethode.				
1. Nach Abesser, Jani und Märcker.				
Fällung schnell	0.2305	+ 0.0039	keine P_2O_5 flüchtig	sehr starke Gelbfärbung
	0.2320	+ 0.0054		
	0.2299	+ 0.0033		
	0.2301	+ 0.0035		
Fällung langsam	0.2281	+ 0.0015		deutliche Gelbfärbung
	0.2283	+ 0.0017		
	0.2288	+ 0.0022		
	0.2279	+ 0.0013		
Fällung mit sehr stark ammoniakal. Magnesiamischung, so dafs der Niederschlag bei Magnesiamangel entsteht.	0.2235	— 0.0031	viel P_2O_5 flüchtig	keine Gelbfärbung
	0.2235	— 0.0031		
. Nach Peitzsch, Rohn und Wagner.	0.2230	— 0.0036	0.0021 flüchtig	keine Gelbfärbung
	0.2233	— 0.0033	0.0021	
. In der von mir versuchten Weise (s. Seite 254).	0.2270	+ 0.0004	keine P_2O_5 flüchtig	schwache Gelbfärbung
	0.2278	+ 0.0012		
Citratmethode.				
Magnesiamischung schnell zugefügt	0.2262	— 0.0004	0.0011 flüchtig	deutliche Gelbfärbung
Mangnesiamisch. äufserst langsam zugefügt	0.2188	— 0.0078	0.0054 flüchtig	
Direkte Fällung.				
Zur Phosphorsäurelösung 20 ccm 10%ige Ammoniaklösung gefügt und sodann sehr vorsichtig Magnesiamischung.	0.2266	0.0000	0.0002 flüchtig	sehr schwache Gelbfärbung
	0.2272	+ 0.0006	0.0001	

sprechen keineswegs hohen Anforderungen an Zuverlässigkeit. Es erscheint überhaupt praktisch unmöglich, die Phosphorsäure, deren Menge man nach der Molybdänmethode finden will, stets in vollkommen reines Magnesiumpyrophosphat quantitativ überzuführen. Die genaue Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes einer Substanz ist darum nur noch möglich durch Korrektion des Analysenbefundes, vorausgesetzt, dafs sich der Analysenfehler bei derselben Phosphorsäuremenge konstant erweist. Nun ist oben dargelegt worden, dafs die Ergebnisse nach MÄRCKER zwar der Wahrheit oft näher kommen als die der WAGNERschen Ausführungsweise, aber von so vielen Umständen abhängen, dafs Parallelanalysen schwerlich gut übereinstimmen können. Überdies ist die Ausführung der Methode in manchen Punkten unbequem. Besonders die zugleich mit dem Niederschlag ausfallende Molybdänsäure (siehe S. 255 und 256) ist sehr lästig. Ihre vollständige Entfernung beim Glühen erfordert Geschicklichkeit und Übung und oft ebensoviel Zeit als das Austreiben der flüchtigen Phosphorsäure beim WAGNERschen Verfahren. Dagegen ist das letztere sehr bequem in der Ausführung und zeigt so einfache Verhältnisse, dafs seine Resultate gut übereinstimmen müssen, wenn die leicht verständlichen Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden.

Ich habe deshalb die Analysenfehler beim Verfahren nach PEITZSCH, ROHN und WAGNER festzustellen versucht und diese Bestimmungen zu Grunde gelegt für eine Korrektionstafel, deren Gebrauch ich zu Phosphorsäureanalysen empfehle. Als Ausgangsmaterial diente eine Orthophosphorsäurelösung, aus frisch bereitetem Silberphosphat in der für „oben" früher[1] beschriebenen Weise unter sorgsamer Beobachtung aller bekannten Vorsichtsmafsregeln dargestellt, so dafs die zu jeder Bestimmung verwandte Phosphorsäuremenge mit möglichster Sicherheit genau bekannt war.

Die gesamte Phosphorsäurelösung wog 1503.76 g und enthielt nach der Rechnung 5.08403 g P_2O_5. 1 g der Lösung entsprach also 3.3809 mg P_2O_5. Um zu Parallelbestimmungen mehrere wenigstens bis auf 0.015 ccm gleich grofse Volumina abmessen zu können, wurde eine Bürette mit Schwimmer benutzt und eines der abgemessenen Volumina stets gewogen. Die Bestimmungen sind also unabhängig von Mefsgefäfsfehlern.. Kaum hervorgehoben braucht zu werden, dafs ich mit vollkommen zuverlässiger Wage, genauen Gewichten, erprobten Platintiegeln etc. arbeitete, um jeden fremden Einflufs,

[1] Siehe *diese Zeitschr.* 2, 47.

soweit überhaupt möglich, auszuschliefsen. Die Analysen, deren Ergebnisse hier tabellarisch zusammengestellt sind, wurden genau nach der später folgenden Vorschrift ausgeführt. Stets wurde als Gewichtsverhältnis zwischen $Mg_2P_2O_7$ und der entsprechenden Menge P_2O_5 100 : 64 angenommen.

Dafs der Fehler bei der Bestimmung einzig und allein durch die Flüchtigkeit eines Teiles der Phosphorsäure bei hoher Glut bedingt ist, zeigt wiederum die Zunahme des mit Magnesiumoxyd versehenen Tiegeldeckels. Dieselbe bietet eine hübsche Kontrolle für die Richtigkeit des Untersuchungsergebnisses und ein bequemes Mittel für den Analytiker, bei jeder Phosphorsäureanalyse den Fehler selbst zu bestimmen. Nur ist es dann nötig, den Niederschlag sorgsam von Ammonmolybdat auszuwaschen und sich die Gewifsheit zu verschaffen, dafs der Schwefelgehalt des Heizgases keine Fehlerquelle bildet. Nur bei der Bestimmung sehr hoher Phosphorsäuremengen bleibt die Tiegeldeckelzunahme etwas hinter dem Phosphorsäureverlust zurück, vielleicht blofs deshalb, weil das Magnesiumoxyd nicht im stande ist, soviel Phosphorsäure schnell genug zu inden.

Eine übersichtliche Korrektionstafel erhält man, wenn man die urch die Analyse gefundenen Mengen Pyrophosphat als Abscissen, e zugehörigen Phosphorsäureverluste, auch in Magnesiumpyroiosphat ausgedrückt, als Ordinaten einer Kurve in ein rechtnkliges Koordinatensystem einträgt, wie es auf beigegebener Skizze schehen ist. (Siehe Seite 266.)

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure befolge man nachstehende orschrift:

Die Abscheidung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung und as Auswaschen des gelben Niederschlags geschieht nach den währten Regeln. Man hüte sich nur vor Abscheidung freier olybdänsäure durch zu hohes Erhitzen oder zu langes Stehenssen. Der ausgewaschene Niederschlag von Ammoniumphosphoolybdat wird in 100 ccm kalter 2½%iger Ammoniaklösung gelöst und sodann tropfenweise unter Umrühren nit ungefähr soviel Kubikcentimeter der üblichen Magnesiamischung[1] versetzt, als Centigramme P_2O_5 vorhanden sind. Um einen Anhalt über die Geschwindigkeit des Zutröpfelns zu geben, sei gesagt, dafs das Zufügen von 10 ccm mindestens 1 Minute in Anspruch nehmen

[1] 55 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid in 1 l 2½%iger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Zur Bestimmung verwandt:		Gewicht des geglühten Niederschlags:			Verlust bei der Analyse:		Zunahme des MgO-Deckels:
P_2O_5 =	$Mg_2P_2O_7$		$Mg_2P_2O_7$ =	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$ =	P_2O_5	P_2O_5
0.04998	0.0781		0.0778	0.04979	0.0003	0.0002	0.0002
			0.0778	0.04979	0.0003	0.0002	0.0002
		Mittel:	0.0778	0.04979	0.0003	0.0002	0.000[illegible]
0.07465	0.1166		0.1160	0.07424	0.0006	0.0004	0.000[illegible]
			0.1158	0.07411	0.0008	0.0005	0.00[illegible]
		Mittel:	0.1159	0.07418	0.0007	0.0005	0.0005
0.09975	0.1559		0.1545	0.09888	0.0014	0.0009	0.0009
			0.1543	0.09875	0.0016	0.0010	0.0011
		Mittel:	0.1544	0.09882	0.0015	0.0009	0.0010
0.12487	0.1951		0.1919	0.12282	0.0032	0.0021	0.0020
			0.1920	0.12288	0.0031	0.0020	0.0021
		Mittel:	0.1920	0.12285	0.0031	0.0020	0.0021
0.14998	0.2343		0.2305	0.14752	0.0038	0.0025	0.0023
			0.2307	0.14765	0.0036	0.0023	0.0022
		Mittel:	0.2306	0.14759	0.0037	0.0024	0.0023
0.17465	0.2729		0.2677	0.17133	0.0052	0.0033	0.002[illegible]
			0.2684	0.17179	0.0045	0.0029	0.002[illegible]
		Mittel:	0.2681	0.17156	0.0048	0.0031	0.002[illegible]
0.19965	0.3120		0.3042	0.19469	0.0078	0.0050	0.003[illegible]
			0.3052	0.19533	0.0068	0.0043	0.003[illegible]
		Mittel:	0.3047	0.19501	0.0073	0.0047	0.0037
0.22467	0.3510		0.3406	0.21798	0.0104	0.0067	0.0060
			0.3402	0.21773	0.0108	0.0069	0.0062
		Mittel:	0.3404	0.21786	0.0106	0.0068	0.0061

ge. Ein viel schnellerer Zusatz ist nicht ratsam. Nach dem
len wird der Niederschlag einmal kräftig umgerührt und nach
ıdestens 3stündigem Stehen filtriert, mit 2½%igem Ammoniak
zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet,
samt dem Filter in einen wohlgereinigten, über dem Gebläse gut
geglühten Platintiegel gebracht und geglüht. Nachdem das Filter
schief liegendem Tiegel verkohlt ist, darf die Hitze nɐƨ ɹnnz
nählich gesteigert werden und solange nicht über mittlere Rotglut
ıausgehen, bis der Niederschlag ganz weifs erscheint.

Es ist grundfalsch, durch starke Glut das Verbrennen der
zten Kohlereste beschleunigen zu wollen. Erst einen vollkommen
ifsen Niederschlag setze man der Gebläsehitze aus und zwar so
nge, bis das Gewicht des Niederschlags auch nach
ıgerem (halbstündigem) Glühen vollkommen konstant
›ibt. Auf diese letztere Vorschrift mufs besonders sorgfältig
chtet werden. (Reines Magnesiumpyrophosphat und ein guter
tintiegel nehmen selbst nach stundenlangem Glühen kein einziges
ıntelmilligramm ab.) Zur gewogenen Menge $Mg_2P_2O_7$ addiere
ı die entsprechende Korrektionszahl der Tafel (siehe folgende
e). Die Summe, mit 0,64 multipliziert, ergiebt das Gewicht der
Analyse verwandten Menge P_2O_5.

Wenn man die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat
timmen will, fälle man auch bei Abwesenheit aller Basen, die in
noniakalischer Flüssigkeit mit Phosphorsäure schwer lösliche Ver-
lungen bilden, nie direkt mit Magnesiamischung, sondern wende
s die Molybdänmethode an. Denn dieselbe erfüllt nicht nur
Zweck, jene Basen zu entfernen, sondern sie bringt auch eine
z bestimmte, einzig und allein von der Phosphorsäuremenge
ängige Menge Ammonsalze in die ammoniakalische Lösung und
ıöglicht dadurch in der vorgeschlagenen Ausführung überein-
nmende Resultate.

Wie die angegebenen Zahlen beweisen, geht die Übereinstimmung
einzelnen Analysenergebnisse bis an die Grenze des überhaupt
iglichen. Setzt man die Richtigkeit der Korrektion, die ja stets
ntrolliert werden kann, voraus, so erreicht die Molybdänmethode
i einfacher Ausführung eine Genauigkeit, die sie mit unseren
sten analytischen Methoden in dieselbe Linie stellt.

Pommritz, im Januar 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1893.

Correctionstafel zur Phosphorsäurebestimmung.

Elektrolytische Trennungen.

Von

EDGAR F. SMITH und J. BIRD MOYER.

In einer früheren Mitteilung bewiesen wir durch eine hin-
ıende Anzahl sorgfältig angestellter Versuche, dafs Quecksilber
Wismut in salpetersaurer Lösung elektrolytisch nicht trennbar
Diese Beobachtungen stimmen mit den von SMITH und SALTAR[1]
ıchten überein, da sie endgültig bewiesen, dafs Kupfer und
nut unter entsprechenden Bedingungen nicht getrennt werden
en, und ferner, dafs die Behauptung, Wismut und Blei seien
· diesen Umständen trennbar, unrichtig ist. Indem wir unsere
üngliche Idee, die Elektrolyse von Metallen in Gegenwart freier
tersäure zu studieren, festhielten, erhielten wir auf diesem
ete unserer Forschungen die folgenden Resultate. Wir er-
ten natürlicherweise nur geringe Schwierigkeiten, und unsere
ussetzung in dieser Beziehung erwies sich als richtig.

Quecksilber von Blei.

1. 10 ccm salpetersaurer Quecksilberoxydlösung (= 0.1150 g
llisches Quecksilber), 1 ccm salpetersaurer Bleilösung (= 0.0126 g
uperoxyd) und 25 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1.3, wurden
175 ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes unter-
n, welcher 1.3 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das
rgeschlagene Quecksilber wog 0.1151 g und das Bleisuperoxyd
23 g. Eine Untersuchung des Quecksilbers erwies die Ab-
nheit etwa beigemengter Bleiteilchen.

2. Bei diesem Versuch waren die Blei- und Quecksilbermengen
lben wie in 1.; das Salpetersäurevolumen wurde auf 30 ccm erhöht,
end der Strom 1.8 ccm Knallgas in der Minute anzeigte. Der
ksilberniederschlag wog 0.1150 g und das Bleisuperoxyd 0.0126 g.
In drei anderen Versuchen, bei welchen die Volumina der zu-
zten Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) resp. 5, 10 und 15 ccm

[1] *Jr. Analyt. and App. Chem.* 7, 128.

betrugen, enthielt das niedergeschlagene Quecksilber metallisches Blei in verschiedenen, aber beträchtlichen Mengen.

Quecksilber von Blei und Wismut.

In unseren früheren Mitteilungen erwähnten wir die Analyse einer Legierung von Zinn, Quecksilber, Blei und Wismut, welche CLASSEN[1] andeutet, und wir zeigten, daſs der Analytiker, im Falle er diese Anweisungen befolgt, am Ende nur sehr wenig Wismut vorfinden würde, da es ohne allen Zweifel zusammen mit dem Quecksilber niedergeschlagen worden wäre. Indem wir Zinn unberücksichtigt lieſsen, unterwarfen wir salpetersaure Lösungen der anderen drei Metalle der Einwirkung des Stromes. Die Lösung enthielt 0.1150 g Quecksilber, 0.0126 g Bleisuperoxyd, 0.0718 g Wismut und 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3), während die Totalverdünnung 180 ccm betrug. Der Strom erzeugte 1.7 ccm Knallgas in der Minute. Das niedergeschlagene Quecksilber wog 0.1262 g und die Gewichtszunahme der Anode betrug 0.0164 g; Wismut trat an beiden Polen auf und wurde daselbst nachgewiesen.

Ein zweiter und ein dritter Versuch bei erhöhtem Säurevolumen verlief ähnlich. Wir müssen daher — im Falle eine zufriedenstellende Trennung gewünscht wird — dieses Verfahren verwerfen.

Silber von Blei.

Die Trennung bot in den beiden folgenden Versuchen keine besonderen Schwiergkeiten dar, solange wir unter Bedingungen arbeiteten, welche den angegebenen analog waren.

1. 10 ccm einer salpetersauren Silberlösung (= 0.1028 g Silber), 1 ccm salpetersaurer Bleilösung (= 0.0144 g Bleisuperoxyd) und 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) mit Totalverdünnung auf 200 ccm wurden der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher 1.8 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Der Silberniederschlag wog 0.1023 g und das Bleisuperoxyd 0.0144 g.

2. Die Bedingungen waren den in 1 angegebenen ähnlich. Das niedergeschlagene Silber wog 0.1028 g und das Bleisuperoxyd 0.0145 g.

Kupfer von Cadmium.

Diese Trennung wurde schon vor langer Zeit von SMITH zufriedenstellend ausgeführt. CLASSEN erwähnt ähnliche Resultate[2]

[1] *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, 3. Aufl., S 147.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 2473.

eressierte Leser finden SMITHS Methode genau beschrieben.[1]
e in folgendem angeführten Resultate bestätigen die von SMITH
ıaltenen in jeder Beziehung.

1. 10 ccm einer schwefelsauren Kupferoxydlösung (= 0.1341 g
ıpfer), 5 ccm einer salpetersauren Cadmiumlösung (= 0.1 g Cadmium)
d 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) mit einer Totalverdünnung
f 200 ccm wurden einem Strome ausgesetzt, welcher 0.6 ccm
ktrolytischen Gases in der Minute erzeugte. Das niedergeschlagene
ıpfer wog 0.1346 g und enthielt kein Cadmium.

2. Unter ähnlichen Bedingungen wie in 1 wog das nieder-
schlagene Kupfer 0.1341 g. Der Strom gab 0.6 ccm Knallgas in
r Minute.

Kupfer von Zink.

Die Metallmengen waren gleich; das Salpetersäurevolumen betrug
ccm (spez. Gew. 1.3), die Totalverdünnung 200 ccm, und der Strom
zeugte 1 ccm Knallgas in der Minute. Das niedergeschlagene
ıpfer wog 0.1345 g, statt 0.1341 g.

Kupfer von Zink, Kobalt und Nickel.

Die Metallmengen waren gleich; das Salpetersäurevolumen
trug 5 ccm (spez. Gew. 1.3) und die Totalverdünnung 200 ccm.
r Strom erzeugte 0.4 ccm Knallgas in der Minute. Das nieder-
schlagene Kupfer wog 0.1339 g.

Kupfer von Eisen und Zink.

Die Metalle waren in gleichen Quantitäten vorhanden. Das
lpetersäurevolumen betrug 5 ccm (spez. Gew. 1.3). Der Strom
eugte 0.7 ccm Knallgas in der Minute, während die Total-
dünnung dieselbe war, wie die vorher angegebene. Der Metall-
derschlag wog 0.1340 g.

Das erhaltene Kupfer wurde bei jeder dieser Trennungen auf
mit ihm gegenwärtigen Metalle geprüft, jedoch erwiesen sich
selben als abwesend.

Wir wollen hier erwähnen, dafs wir bei der Anführung dieser
ennungen des Kupfers von Zink, Nickel, Kobalt und Eisen nicht etwa
vas Neues zu berichten glaubten, da dieselben ja bereits von
deren ausgeführt worden sind, sondern wir wünschten nur unsere

[1] *Am. Chem. Journ.* 2, 41.

Resultate und die Bedingungen, unter welchen sie erhalten wurden, als Wegweiser für diejenigen anzugeben, welche Gelegenheit finden sollten, diese Trennungen vorzunehmen.

Wismut von Cadmium.

1. 5 ccm salpetersaurer Wismutlösung (= 0.0718 g metallisches Wismut), 5 ccm einer salpetersauren Cadmiumlösung (= 0.1 g Cadmium) und 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.1) wurden auf 180 ccm verdünnt und einem Strome ausgesetzt, welcher 1.6 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das gefällte Wismut wog 0.0716 g statt 0.0718 g.

2. Die Bedingungen bei diesem Versuch waren dieselben, wie die unter 1 angegebenen, nur mit der Ausnahme, dafs keine weitere Säuremenge der salpetersauren Lösung der Metalle zugefügt wurde. Das niedergeschlagene Wismut wog 0.0719 g.

Wismut von Zink.

0.0718 g Wismut, 0.1 g Zink gaben, in Gegenwart von 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) bei einer Totalverdünnung auf 200 ccm 0.0712 g Wismut unter Einwirkung eines Stromes, welcher 0.4 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Die Anode war leicht gefärbt und ihre Gewichtszunahme betrug 0.0003 g.

Bei einem zweiten Versuch und unter Zugabe von 1 ccm Säure wog das niedergeschlagene Wismut 0.0717 g. Diese Trennung betrachteten wir demnach als zufriedenstellend.

Wismut von Nickel.

1. 0.0718 g Wismut, 0.1 g Nickel wurden in Gegenwart von 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) auf 180 ccm mit Wasser verdünnt. Ein Strom, welcher 0.5 ccm Knallgas in der Minute erzeugte, wirkte auf diese Lösung ein. Die Fällung des Wismuts war eine vollständige, und der Metallniederschlag wog 0.0724 g.

2. Bei diesem Versuche waren die Metallmengen denen unter 1 angegebenen gleich; die Totalverdünnuug betrug 200 ccm, das Salpetersäurevolumen vom spezifischen Gewicht 1.3 3 ccm, und der Strom gab 0.2 ccm Knallgas in der Minute. Das niedergeschlagene Wismut wog 0.0716 g.

Ein dritter Versuch gab unter genau denselben Bedingungen wie beim zweiten Versuch 0.0716 g Wismut. Dasselbe enthielt kein Nickel; auf der Anode war kein Niederschlag zu bemerken.

Wismut von Kobalt.

Die Metallmengen wogen: 0.0718 g Wismut und 0.1 g Kobalt; Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) betrug 3 ccm, und der Strom ɜugte 0.2 ccm Knallgas in der Minute. Der Niederschlag von allischem Wismut wog 0.0714 g, und die Anode war sehr leicht ırbt.

Weitere Versuche ergaben, dafs die Trennung möglich ist.

Es mag von Interesse sein, die Resultate zu erwähnen, welche erhielten, wenn Mischungen der oben angeführten Metallsalzıngen der Elektrolyse unterworfen wurden.

Wismut von Zink, Kobalt und Nickel.

1. 0.0718 g Wismut, 0.1 g Zink, 0.1 g Kobalt und 0.1 g Nickel den mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) gemischt, auf ccm verdünnt und der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, cher 0.8 ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das niederchlagene Wismut wog 0.0739 g, und bei der Prüfung desselben ıb sich, dafs Nickel sowohl als Kobalt gegenwärtig waren. Die de war mit einem blauen Überzug bedeckt.

Ein zweiter, dritter und vierter Versuch ergab unter nahezu chen Bedingungen wie oben das Vorhandensein von 0.0729 g, 38 g und 0.0739 g Wismut, resp. welch letzteres jedoch in jedem e mit Kobalt und Nickel versetzt war.

Wismut von Kobalt und Nickel.

Zink wurde bei diesem Versuche ausgeschlossen. Unter Verdung der übrigen drei Metalle in derselben Menge, wie im ıergehenden angegeben, sowie eines Salpetersäurevolumens von cm (spez. Gew. 1.3) wurde die Lösung auf 200 ccm verdünnt einem Strome ausgesetzt, welcher 0.3 ccm Knallgas in der ute erzeugte. Das niedergeschlagene Wismut wog 0.0736 g und nickelhaltig.

Wismut von Kobalt und Zink.

0.0718 g Wismut und 0.1 g Kobalt, sowie 0.1 g Zink in Lösung rden mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) gemischt, auf) ccm mit Wasser verdünnt und einem Strome ausgesetzt, welcher ccm Knallgas in der Minute erzeugte. Das Wismut wog 0.0747 g d enthielt Kobalt, während die Anode mit einem Oxydhäutchen erzogen war.

Wismut von Kobalt, Nickel und Zink.

Bei Verwendung gleicher Metallmengen, wie in den vorhergehenden Versuchen angegeben, und Erhöhung des Säurevolumens auf 5 ccm wog der erhaltene Wismutniederschlag 0.0728 g und enthielt sowohl Kobalt als Nickel.

Bei einem Versuche unter den unten angegebenen Bedingungen gelang es uns, die Trennung aller vorhandenen Metalle zu bewerkstelligen: 0.0718 g Wismut, 0.1 g Zink, 0.1 g Kobalt, 0.1 g Nickel, 8 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3), Totalverdünnung 200 ccm und ein Strom, welcher 0.4 ccm Knallgas in der Minute erzeugte, gaben einen Wismutniederschlag von 0.0718 g. Bei der Prüfung desselben ergab sich die Abwesenheit irgend eines der anderen Metalle. Die Anode blieb bei diesem Versuche unverändert. Spätere Versuche waren ebenso erfolgreich, was die Trennung anbetrifft, wiewohl die Anode bei mehreren derselben leicht gefärbt erschien; das Gewicht derselben wurde dadurch nicht mehr als um 0.0004 g erhöht.

Es bleibt noch zu erwähnen, dafs das Wismut auf Platinschalen von sechzig bis siebenzig Gramm Gewicht niedergeschlagen wurde. Der Metallniederschlag war in allen den Versuchen, welche Erfolg versprachen, anhaftend und gleichmäfsig. Derselbe wurde mit warmem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die in allen unseren Versuchen angegebene Stromstärke wurde vermittelst eines Voltameters und unter Einschaltung des Elektrolyten in den Stromumlauf erhalten.

Während wir feststellten, dafs die Trennung des Wismut von den verschiedenen erwähnten Metallen möglich ist, solange die von uns festgestellten Bedingungen eingehalten werden, ist es uns nicht entgangen, dafs die Verwendung einer salpetersauren Lösung nicht weithin so zufriedenstellende Resultate giebt, als die Behandlung der Metalle in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von freier Schwefelsäure. Mit letzterer Lösung erhielten SMITH und KNERR ganz ausgezeichnete Resultate.

Chemisches Laboratorium der Universität von Pennsylvanien, 27. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1893.

---

[1] *Amer. Chem. Journ.* 8, 206.

Über die elektrolytische Trennung des Kupfers von Antimon.

Von

EDGAR F. SMITH und D. L. WALLACE.

Die Trennung dieser beiden Metalle auf elektrolytischem Wege war lange mit Schwierigkeiten verbunden; dieselben wurden zuerst von WRIGHTSON[1] beobachtet. Bei Versuchen mit Lösungen, welche 1.2075% metallisches Kupfer und 0.280 bis 0.800% Antimon in Gegenwart von 20 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1.21, enthielten, und bei einer Totalverdünnung auf 200 ccm fand er, dafs gröfsere oder geringere Mengen von Antimon mit dem Kupfer niedergeschlagen wurden. WRIGHTSON führt jedoch an, dafs in Gegenwart bedeutend geringerer Quantitäten von Antimon (e. g. in unreinem Kupfer) die Fällung von antimonfreiem Kupfer möglich ist. CLASSEN bestätigt diese Angabe und bemerkt, dafs die Trennung des Kupfers und Antimons in einer Lösung der doppelt oxalsauren Salze ausgeführt werden kann,[2] vorausgesetzt, dafs der Antimongehalt sehr gering ist und der Strom nicht länger, als zum vollständigen Niederschlagen des Kupfers unbedingt nötig, einwirkt.

Aus obigen Angaben geht hervor, dafs eine bessere und zuverlässigere Trennung wünschenswert ist. Zusammen mit MUHR[3] fand einer von uns (S.), dafs Eisen, Cadmium, Kupfer, Nickel und andere Metalle vollständig aus ammoniakalischen weinsteinsauren Lösungen niedergeschlagen werden konnten. Das so erhaltene Eisen war kohlenstoffhaltig, während dies bei den anderen Metallen nicht der Fall war. Antimon konnte, wie sich herausstellte, auch recht schnell aus einer ammoniakalischen sowohl als aus einer alkalischen weinsteinsauren Lösung niedergeschlagen werden; nachdem das Antimon aber vermittelst Brom in ein höheres Oxyd übergeführt und die Lösung dann nach Zusatz von Weinsteinsäure mit einer genügenden Menge Ammoniak versetzt worden war, so dafs sie stark alkalisch reagierte, wurde Antimon nicht mehr durch den Strom niedergeschlagen.

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* **15**, 297.

[2] *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, dritte Auflage, Seite 125.

[3] *Journ. Anal. and Appl. Chem.* **5**, 488.

Nachdem wir dieses verschiedenartige Verhalten gegen den Strom festgestellt hatten, mischten wir Kupfer und Antimonlösungen bei Gegenwart von Weinsteinsäure und Ammoniak und unterwarfen dieselben der Elektrolyse. Die erhaltenen Resultate beweisen, dafs die Trennung möglich und sehr zufriedenstellend ist. Wir veränderten die Quantitäten der beiden Metalle absichtlich, um festzustellen, ob wir uns selbst unter den verschiedensten Bedingungen auf die Methode verlassen könnten.

	Kupferprozente in g	Antimon gegenwärtig in g	Strom in ccm Knallgas per Minute	Totalverdünnung ccm	Kupfer gefunden in g
1.	0.1341	0.1087	1.4	175	0.134[illegible]
2.	0.1341	0.1449	1.4	175	0.134[illegible]
3.	0.1341	0.2898	0.8	175	0.134[illegible]
4.	0.1341	0.1449	1.0	175	0.134[illegible]
5.	0.0134	0.1449	1.0	175	0.01[illegible]2
6.	0.0268	0.1449	1.0	175	0.0274
7.	0.0670	0.1449	1.0	175	0.0670
8.	0.1341	0.1449	1.0	175	0.1341
9.	0.1341	0.1449	1.0	175	0.1341

Das Ammoniakvolumen betrug bei jeder dieser Bestimmungen 15 ccm, spez. Gew. 0.932, während die verwandte Weinsteinsäuremenge zwischen 3—4 g variierte. Die Schalen, in welchen das Kupfer niedergeschlagen wurde, wogen zwischen 60—70 g. Eine Prüfung des niedergeschlagenen Metalles ergab die Abwesenheit von Antimon. Es sei noch bemerkt, dafs die Stärke des bei diesen Bestimmungen eingehaltenen Stromes dieselbe war, wie die von dem Voltameter vor der Einschaltung des Elektrolyten in den Zersetzungsumlauf angegebene.

Chem. Laboratorium d. Universität von Pennsylvanien, den 17. April 18[illegible]

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1893.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

(VI. Mitteilung.)

ie sog. „Phosphormolybdänsäuren“ und ihre „Salze“.

Von den zahlreichen sog. „komplexen“ Verbindungen haben von
ıer die sog. „Phosphormolybdate“ ein hervorragendes Interesse in
ıspruch genommen, da zu ihnen das bekannte gelbe „phosphor-
ılybdänsaure Ammon“, welches für die Entdeckung und Bestimmung
r Phosphorsäure so wichtig geworden ist, gehört.

Sie scheinen mit den Siliko-, Phosphor- und Borowolframaten,
ner mit den in der vorigen Abhandlung besprochenen Arseno-
lybdaten[1] in eine Kategorie zu gehören, da von allen die sog.
en Säuren darstellbar sind, die sämtlich „Salze“ bilden, welche
is und zwei Säuren in mannigfachem Verhältnis enthalten. —

Rein äufserliche Gesichtspunkte führen zur Einteilung der
ıosphormolybdate“ in zwei grofse Gruppen: Die Verbindungen, welche
einen angehören, sind gelb und enthalten auf 2 bis 3 Mol.
is 1 Mol. Phosphorsäure und 18 bis 24 Mol. Molybdän-
e, die der anderen farblos bez. weifs mit nur 5 Mol. Molybdän-
e auf dieselben Mengen der anderen Bestandteile: Beide Klassen
en, wie erörtert werden wird, in inniger Beziehung zu einander.

A. Die gelben Verbindungen.

Nachdem BERZELIUS[2] die Löslichkeit der Molybdänsäure in
sphorsäure und die Bildung einer gelben, in Wasser unlöslichen
bindung bei Anwendung eines Überschusses der ersteren entdeckt
e, fand GMELIN,[3] dafs sich aus Ammoniummolybdat, Phosphorsäure
starken Säuren ein gelber Niederschlag bildet, dessen Bildung und
halten später von H. ROSE,[4] sowie SVANBERG und STRUVE[5] näher
diert, dessen Zusammensetzung aber erst, nachdem SONNENSCHEIN[6]
Gegensatz zu den vorgenannten den Phosphorsäuregehalt als
sentlich erkannt hatte, von diesem und SELIGSOHN[7] ermittelt wurde.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **2**, 314. — [2] *Lehrbuch* **8**, 1044. — [3] *Handb.*, 4. Aufl., **8**, 566.
[4] *Pogg. Ann.* **76**, 26. — [5] *Journ. pr. Chem.* **44**, 291.
[6] *Journ. pr. Chem.* **58**, 342. — [7] *Journ. pr. Chem.* **67**, 470.

Zahlreiche andere Forscher, so Nutzinger,[1] Spiess,[2] Eggertz,[3] von Lipowitz,[4] Debray,[5] Rammelsberg,[6] Finkener,[7] Gibbs,[8] Hundeshagen,[9] haben sich später mit derselben Aufgabe beschäftigt, kommen aber, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, sämtlich zu mehr oder minder voneinander abweichenden Resultaten:

	MoO_3	P_2O_5	NH_3	H_2O	
Sonnenschein	86.70	3.20	11.23 (NH_3 + H_2O)		bei 120° getrocknet
	86.11	2.93	10.91 (NH_3 + H_2O)		bei 120° getrocknet
	85.42	3.12	11.40 (NH_3 + H_2O)		bei 120° getrocknet
Seligsohn	90.74	3.14	3.57	2.55	bei 100° getrocknet
Nutzinger	92.70	3.82	3.48		
Spiess	92.10	4.13	3.77		
Eggertz	91.28	3.74	3.31	1.32	
Debray berechnet für ...	$20MoO_3$	P_2O_5	$3(NH_4)_2O$	$3H_2O$	
	89.11	4.39	4.83	1.67	Belege fehlen
Rammelsberg					
aufgestellte Formel:	$22MoO_3$	P_2O_5	$3(NH_4)_2O$	12aq	
berechnet:	86.04	3.86	4.24	5.86	
gefunden:	86.70	3.91		5.63	lufttrocken
	86.21	3.88	4.25	5.91	lufttrocken
	86.68	3.92		5.77	lufttrocken
Finkener	das Verhältnis von $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 24$; der Gehalt von NH_3 und H_2O variiert in weiten Grenzen. (2 bis 3 Mol. NH_3)				
Gibbs					
aufgestellte Formel 1:	$48MoO_3$	$2P_2O_5$	$5(NH_4)_2O$	17aq	
berechnet:	89.05	3.66	3.35	3.94	
gefunden im Mittel:	89.00	3.75	3.39	3.86	
aufgestellte Formel 2:	$22MoO_3$	P_2O_5	$8(NH_4)_2O$	9aq	
berechnet:	87.23	3.91	4.29	4.48	(zusammen 8.77)
gefunden:	87.21	3.86	8.93 (NH_3 + H_2O)		
aufgestellte Formel 3:	$60MoO_3$	$3P_2O_5$	$8(NH_4)_2O$	12aq	
berechnet:	89.09	4.39	4.29	2.23	
gefunden:	89.21	4.25	4.12	2.54	
Hundeshagen	$24MoO_3$	P_2O_5	$3(NH_4)_2O$	$4HNO_3$	$2H_2O$[10]
oder	$24MoO_3$	P_2O_5	$3(NH_4)_2O$	4HCl	$2H_2O$

[1] *Viertelj. für Pharm.* **4**, 549. — [2] *Viertelj. f. Pharm.* **9**, 257.
[3] *Journ. pr. Chem.* **79**, 496. — [4] *Pogg. Ann.* **109**, 135. — [5] *Compt. rend.* **66**, 704.
[6] *Monatsber. der Akad.*, 1877, 573. — [7] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1638.
[8] *Amer. chem. Journ.* **3**, 317, 402. — [9] *Zeitschr. anal. Chem.* **28**, 141.
[10] Neuere Arbeiten, besonders solche amerikanischer Forscher, führen fast durchgängig zu dem Verhältnis $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 24$.

Nicht minder widersprechend lauten die Angaben über die Zusammensetzung der gleichfalls schwer löslichen gelben Kaliverbindung: Dieselbe wird angegeben von:

DEBRAY zu $3K_2O, P_2O_5, 20\,MoO_3$, erhalten aus freier Säure und Kalisalzen,
RAMMELSBERG zu $3K_2O, P_2O_5, 22\,MoO_3$, erhalten durch Kochen einer stark mit Salzsäure übersättigten Lösung von Kaliummolybdat mit Phosphorsäure,
GIBBS zu $5K_2O, 2P_2O_5, 44\,MoO_3 + 22\,aq$ oder $\left\{\begin{matrix} 3K_2O, P_2O_5, 22\,MoO_3 \\ 2K_2O, H_2O, P_2O_5\ 22\,MoO_3 \end{matrix}\right\} + 21\,aq$ und $2K_2O, P_2O_5, 24\,MoO_3 + 4\,aq$, erhalten aus Kaliummolybdat, -phosphat und Salpetersäure.

Nach FINKENER wechselt bei ihnen, ebenso wie bei den gelben Ammoniakverbindungen, der Gehalt an Basis und Wasser.

Diesen unlöslichen Körpern schliefsen sich, wie er mitteilt, leicht lösliche Natronverbindungen, die nach HUNDESHAGEN[1] durch Umsetzen der Ammonverbindung mittelst Natriumchlorid oder -nitrat entstehen, von der Zusammensetzung

$$(3 - x)\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 24\,MoO_3 + (58 + x)\,H_2O,$$

deren Lösung durch Ammoniumnitrat sofort unter Bildung eines gelben Niederschlages gefällt wird, an, während gleichfalls leicht lösliche Körper

$$(3 - x)\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 18\,MoO_3 + (25 + x)\,H_2O$$

erst auf Zustatz von Salpetersäure eine Fällung geben, also auch eine lösliche Ammonverbindung bilden müssen.[2] —

MARIGNACS Entdeckung der ersten freien „komplexen" Säure, der Kieselwolframsäure, i. J. 1863, hatte DEBRAY dazu veranlafst,[3] 1868 aus der gelben Ammonverbindung durch Kochen mit Königswasser die freie „Phosphormolybdänsäure", gelbe, in Wasser

---

[1] L. c., S. 162.

[2] Es gehören ferner in diese Klasse:
1. $7\,Ag_2O, P_2O_5, 20\,MoO_3 + 24\,aq$ aus freier Säure und $AgNO_3$,
2. $2\,Ag_2O, P_2O_5, 20\,MoO_3 + 7\,aq$ aus 1 und KNO_3,
3. $3\,Tl_2O, P_2O_5, 20\,MoO_3$ aus freier Säure und Thalliumsalzen von DEBRAY (l. c. S. 704 705), erhalten, und eine Krokeokobaltverbindung
4. $[Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4O], P_2O_5, 24\,MoO_3, 2\,H_2O + 21\,aq$, sowie
5. $7\,Ag_2O, P_2O_5, 22\,MoO_3 + 14\,aq$ von GIBBS (l. c. S. 325, 330) beschrieben. — (Die DEBRAYschen Körper enthalten nach GIBBS und FINKENER zweifelsohne 24 Mol. MoO_3.)

[3] Vergl. l. c., S. 702.

leicht lösliche Krystalle darzustellen,[1] die nach seiner Angabe auf 1 Mol. Phosphorsäure 20 Mol. Molybdänsäure und je nach der Natur des Lösungsmittels wechselnde Mengen Wasser, nach FINKENER und GIBBS 24 Mol. Molybdänsäure enthält und folgende Hydrate bildet:

$P_2O_5, 24MoO_3 + 61$ aq aus wässeriger Lösung } FINKENER
$P_2O_5, 24MoO_3 +$ etwa 32 aq aus Salpetersäure }
$6H_2O, P_2O_5, 24MoO_3 + 55$ aq GIBBS,

und nach FINKENER auch durch Kochen von Phosphorsäure mit Molybdänsäurehydrat, nach DRECHSEL[2] durch Ausschütteln der mit Salzsäure versetzten Lösung der „Salze" mit Äther erhalten werden kann.

Eingehend studiert sind die Eigenschaften dieser sämtlichen Verbindungen durchaus nicht. Von besonderem Interesse erscheint ihre vollständige Löslichkeit in Alkalien, wobei farblose Lösungen entstehen, aus welchen

B. Weifse Verbindungen,

die ein ungleich einfacheres Verhältnis der Säuren zu einander aufweisen, auskrystallisieren.

Auch hier lassen sich mehrere Reihen unterscheiden: Die erste enthält Körper von der allgemeinen Formel $3R_2O, P_2O_5, 5MoO_3 + 7$ aq. Die Ammoniumverbindung wurde von ZENKER[3] entdeckt, von DEBRAY und RAMMELSBERG ebenfalls auf obigem, von jenem angegebenen Wege,[4] die Kaliverbindung von DEBRAY durch Schmelzen der gelben Ammonverbindung mit Kaliumnitrat, von RAMMELSBERG aus Kaliumdimolybdat und Phosphorsäure erhalten.[5]

---

[1] DEBRAY wäre leicht überhaupt der Entdecker der komplexen Säuren geworden: Er hat die freie Phosphormolybdänsäure schon 1858 unter den Händen gehabt, hielt sie aber damals für ein in Wasser sehr leicht lösliches Hydrat der Molybdänsäure, „aus welchem sich durch Umkrystallisieren ein geringer Phosphorsäuregehalt (3—4%) nicht entfernen lasse". (Vergl. *Compt. rend.* **46**, 1102.)

[2] *Ber.* **20**, 1454.

[3] *Journ. pr. Chem.* 58, 257.

[4] Andere Methoden der Herstellung sind: Krystallisation gemischter Lösungen von Ammonphosphat und -molybdat (ZENKER [l. c.], WERNKE, [*Zeitschr. anal. Chem.* **14**, 12]), solcher von Ammoniummolybdat, Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak (RAMMELSBERG, GIBBS).

[5] Hierher gehören ferner nach GIBBS (l. c., S. 404) die von JÖRGENSEN (*Journ. pr. Chem.* [2] 18, 208) beschriebenen Kobaltverbindungen:

$Co_2(NH_3)_{10}Cl_2(5MoO_3, 2PO_4H) = Co_2(NH_3)_{10}Cl_2O_2, H_2O, P_2O_5, 5MoO_3$ und

$Co_2(NH_3)_{10}Cl_2(5MoO_3, 2PO_4NH_4) = Co_2(NH_3)_{10}Cl_2O_2(NH_4)_2O, P_2O_5, 5MoO_3$

und von DEBRAY angeführt: (Fortsetzung dieser Anmerkung auf folgender Seite.)

In der zweiten Reihe finden sich gleichfalls ausgezeichnete stallisierte Verbindungen von dem Typus $5R_2O, 2P_2O_5$, Mo_3 + xaq, die also nur weniger Basis enthalten, wie die soeben rähnten, daher sicherlich in naher Beziehung zu diesen stehen. mit 20 Mol. Wasser krystallisierende Kaliverbindung[1] erhielt mmelsberg aus der mit wenig Phosphorsäure versetzten Lösung Kaliumtrimolybdat in wenig Kalilauge, diejenige des Ammoniums, che 7 Mol. Wasser enthält, entsteht nach Gibbs durch Kochen Ammoniumphosphat mit Molybdänsäure.

Ohne Analogien zu haben, schliefst sich diesen beiden Reihen gleichfalls weifse, bei der eben angeführten Darstellung sich ächst ausscheidende unlösliche Körper $5(NH_4)_2O, P_2O_5, 16Mo_3$ + q und, von Rammelsberg aus der gelben Kaliumverbindung und ig Kaliumhydroxyd erhalten, gleichfalls sehr schwer löslich, $5K_2O$, $)_5, 15Mo_3$ an.

Wie bereits Svanberg und Struve beobachtet haben gehen itliche weifse Verbindungen durch Behandeln mit Säuren, also er Abspaltung von Basis und Phosphorsäure, in die gelben über, diese umgekehrt durch Basen in jene verwandelt werden, ein halten, dessen gründlicheres Studium zur Aufklärung der Natur er Körper sicherlich beitragen wird.

Nach den bisher üblichen Anschauungen werden dieselben als e komplexer Säuren betrachtet: Isoliert ist jedoch von diesen er nur diejenige, welche 24 Moleküle Molybdänsaure enthält,[2] n Konstitution nach Michaelis[3] als

$$HO.MoO_2.O \dots O.MoO_2.OPO(OH)_2$$

analog der von Sprenger für die „Phosphorwolframsäure“ vorhlagenen,[4] von Kehrmann[5] auch auf andere „Phosphorramate“ übertragene Formel als

$$OP(O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.O.MO_2OH)_3$$

$3Na_2O, P_2O_5, 5MoO_3 + 14H_2O$,
$3Ag_2O, P_2O_5, 5MoO_3 + 7H_2O$,
ein Doppelsalz:
$3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3 + 6KNO_3 + 9H_2O$.

[1] Mit ihr ist nach Rammelsberg die Zenkersche Verbindung $4K_2O, P_2O_5$, $_3$ + 17aq identisch.

[2] Falls man nicht die Eingangsworte der Finknerschen Arbeit: „Phosphore und Molybdänsäure lassen sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden“ w. so zu deuten hat, dafs mehrere derartige Verbindungen existieren.

[3] Graham-Otto, [2] 2, 1132. — [4] *Journ. pr. Chem.* [2] 22, 418.

[5] *Ber.* 20, 1811.

aufgefafst werden kann, durch deren Neutralisation mit Basen dann ebenso, wie z. B. aus der dreibasischen Phosphorsäure, „Salze“ entstehen würden.[1]

Die zu Gunsten dieser Anschauung sprechenden Thatsachen sind nicht gerade zahlreiche: Wenn man durch Neutralisation der durch Zersetzen der gelben Ammoniumverbindung mit Königswasser oder der durch Kochen von Phosphorsäure mit Molybdänsäure erhaltenen stark sauren Flüssigkeit mit Basen die sog. Salze erhält, so ist dies weder ein Beweis für die Konstitution noch für die Richtigkeit der Anschauung, dafs in den so erhaltenen Körpern „Salze“ einer „Säure“ vorliegen, da ja in der Lösung auch ein Gemenge von 2 Molekülen Phosphorsäure- und 24 Molekülen Molybdänsäurehydrat enthalten sein kann. Wenn ferner als charakteristische Eigentümlichkeit und als

---

[1] GIBBS schreibt die Formel der Säure $6H_2O, P_2O_5, 24Mo_3 + 55aq$, betrachtet sie also als sechsbasisch. —

Die von mir (*diese Zeitschr.* 8, 250) gegebene geschichtliche Darstellung über die komplexen Säuren war veranlafst durch den von Herrn KEHRMANN (*diese Zeitschr.* 8, 76) in einer vorläufigen Mitteilung gemachten Hinweis, „dafs die von mir befürwortete Konstitution der Phosphormolybdänsäure DEBRAYS vor nunmehr 5 Jahren von Herrn KEHRMANN vorgeschlagen und als den Thatsachen am besten entsprechend bezeichnet worden sei“. Ich wies nach, dafs bereits vor KEHRMANN, was in keiner seiner Arbeiten erwähnt wurde, SPRENGER u. a. sich dieser Formeln bedient hätten. Darauf erwidert Herr K. (8, 377), es habe ihm vollständig fern gelegen, mit dieser vorläufigen Mitteilung Prioritäts-Reklamationen machen zu wollen! Mir ist dann, ehrlich gestanden, der Zweck einer vorläufigen Mitteilung unklar: Ebenso, wie ich, haben auch Fachgenossen, z. B. der Referent des *Chem. Centralbl.* 1893, 1, 469, die Mitteilung Herrn KEHRMANNS als Wahrung seiner Rechte aufgefafst. Es heifst dort: „K. nimmt für sich die Priorität der von F. aufgestellten Theorie über die Konstitution der Phosphormolybdänsäure sowie der komplexen Säuren in Anspruch.“

Wie notwendig eine Klarlegung der geschichtlichen Entwickelung des Gebietes war, geht daraus hervor, dafs stets Herr KEHRMANN auch bei Anderen (cfr. MICHAELIS in GRAHAM-OTTO [2] 4, 1612, ferner BLOMSLRAND, *diese Zeitschr.* 1, 15) als derjenige gilt, der die Konstitutionsformeln vorgeschlagen hat, was, wie gesagt, dadurch veranlafst wird, dafs von ihm in seinen diesbezüglichen Arbeiten, in den *Ber.* 20, 1811 etc., seine Vorgänger nicht genannt werden.

Wenn mir Herr K. ferner vorwirft, meine Behauptung: Er habe wiederholt betont, „der erste gewesen zu sein, der derartige Strukturformeln aufgestellt habe“, sei nicht zutreffend und fragt: „Wo habe ich diese Behauptung schon früher und wo habe ich dieselbe jetzt „wieder“ aufgestellt? so erwidere ich darauf eben mit dem Hinweis auf den Inhalt seiner vorläufigen Mitteilung, in der es heifst, „ich (K.) habe die und die Formel vorgeschlagen“ und mit dem Hinweis auf Absatz 1 und 2 seiner Arbeit in den *Ber.* 20, 1811. Was heifst denn „vorschlagen“ anders, „als etwas Neues zur Annahme empfehlen“?

Beweis für die Existenz einer einheitlichen Säure in dieser Lösung hervorgehoben wird, daſs die aus Salzen starker Säuren, z. B. der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, die Säuren frei mache, so ist nicht zu übersehen, daſs beiden Komponenten, der Phosphorsäure und der löslichen Molybdänsäure, dieselbe Eigenschaft zukommt, und daſs nach Hundeshagen[1] ein Überschuſs an Salpetersäure die wässerige Lösung vollständig zersetzt.

Die sog. „freie Säure" ist also gar nicht beständig: Nicht einmal aus Wasser läſst sie sich unzersetzt umkrystallisieren, was doch sicher der Fall sein müſste, wenn eine wohl charakterisierte einheitliche Säure in ihr vorliegen würde. Schon Gibbs führt[2] an, daſs beim Umkrystallisieren „stets unter Abscheidung eines gelblichen Pulvers", d. h. Molybdänsäurehydrats, „eine teilweise Zersetzung der Lösung eintritt".[3] Eigene Versuche führten zu demselben Ergebnis, und diesem sei hinzugefügt, daſs in der durch Absättigen von Phosphorsäure mit Molybdänsäure erhaltenen Lösung, aus welcher die Verbindung P_2O_5, $24MoO_3 + xaq$ auskrystallisiert, stets das Verhältnis $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 22$ gefunden wurde, daſs also nur bei einem Überschuſs an Phosphorsäure in dem Lösungsmittel der Körper beständig ist.

Es scheinen in ihm aber auch gar nicht 3 in gleicher Weise gebundene Hydroxylgruppen vorhanden zu sein, denn nach Beobachtungen von Finkener verlieren die Krystalle mit 61 Molekülen H_2O beim Erhitzen bis 140° $58H_2O$, bei allmählich erhöhter Temperatur auch die übrigen $3H_2O$, aber in mehr als 3 Absätzen (was nicht, wenn die zweite Formel richtig wäre, der Fall sein könnte), und ebenso sprechen nach demselben Autor die Natronbestimmungen in der Verbindung

$$(3 - x)Na_2O,\ P_2O_5,\ 24MoO_3 + (58 + x)H_2O$$

„gegen die Annahme, daſs die Säure dreibasisch sei".

Mit den angeführten Thatsachen sind die Hypothesen über deren einheitliche Natur unvereinbar und wird die Richtigkeit der für Säure und Salze aufgestellten Formen fraglich.

Ganz anderer Ansicht über beide ist Hundeshagen:[4]

Ausführliche Versuche über das Verhalten der Salpetersäure zu Gemengen von Ammonphosphat und -molybdat — auf welche hier

[1] L. c., S. 153 ff. — [2] L. c., S. 320 u. 322.

[3] Auch die gelbe Ammonverbindung wird nach Hundeshagen (S. 162) durch Kochen mit Wasser vollständig zersetzt.

[4] L. c., S. 152.

nur verwiesen werden kann — führten ihn zu dem Schlusse, „dafs die Bildung der gelben Ammonverbindung an das Vorhandensein von Monoammoniumhexamolybdat einer- und Dihydrophosphat andererseits gebunden ist und auf einer Kondensation von 2 Molekülen des ersteren und 1 Molekül des letzteren unter Austritt von 2 Molekülen Wasser, beruht:

$$OP\begin{matrix}(OH)_2\\ONH_4\end{matrix} + 2(MoO_3)_6NH_4.H = OP\begin{matrix}O(Mo_3)_6NH_4\\O(Mo_3)_3NH_4\\ONH_4\end{matrix} + 2H_2O.$$

Ebenso sei die gelbe Phosphordodekamolybdänsäure ein „Phosphordihexamolybdänsäure". Sie käme also durch Kondensation von 1 Molekül Phosphorsäure mit 2 Molekülen Hexamolybdänsäure zu stande, und man hätte sich den Vorgang beim Versetzen ihrer Lösung mit Ammoniak nicht derart zu denken, dafs ein einheitliches Molekül neutralisiert wird, sondern dafs ein Gemenge von Phosphorsäure und Dihexamolybdänsäure die sauren Ammoniumsalze beider bildet, die sich dann erst in der angegebenen Weise kondensieren.

Auch die Verbindungen, welche nur 5 Mol. Molybdänsäure enthalten werden als Salze einer Diphosphorpentamolybdänsäure, welche in freiem Zustande nicht erhältlich sei, betrachtet (GIBBS, l. c., S. 404; GMELIN-KRAUT, [2] 2, 175; GRAHAM-OTTO, [2] 2, 1133; [2] 4, 1602). Zwischen den hierher gehörenden Reihen

$$3R_2O,\ P_2O_5,\ 5MoO_3$$
$$\text{und}\ 5R_2O,\ 2P_2O_5,\ 10MoO_3$$

müssen nahe Beziehungen bestehen, denn schon DEBRAY führt an, dafs aus der Kaliverbindung der ersten durch mäfsigen Zusatz einer Säure diejenige der zweiten entsteht, und GIBBS bezeichnet geradezu jene als neutrale, diese als saures Salz einer Säure und schreibt deren Formel als

$$3K_2O,\ P_2O_5,\ 5MoO_3 + 2K_2O,\ H_2O,\ P_2O_5,\ 5MoO_3 + xaq.$$

Anderer Ansicht über die Natur dieser Körper ist BLOMSTRAND. Nach ihm läfst sich eine derartige Verbindung, z. B. $3Am_2O$, P_2O_5, $5MoO_3$, in keiner anderen Weise atomistisch auffassen, als durch Auflösen in die beiden einfachen Salze: $3Am_2O$, P_2O_5, $4MoO_3$ und $3Am_2O$, P_2O_5, $6MoO_3$, die dann ohne weiteres eine atomistische Deutung gestatten. Dies würde zur Annahme zweier unbekannter Salze neuer Säuren:

$$\begin{matrix}OMoO_2.ONH_4\\OPOMoO_2.ONH_4\\ONH_4\end{matrix}\quad\text{und}\quad\begin{matrix}OMO.ONH_4\\OPOMO_2.ONH_4\\OMO_2.ONH_4\end{matrix}$$

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 28.

ihren, während ZENKER, der Entdecker der Verbindung, dieselbe etrachtet als Doppelsalz

$$(NH_4)_2O, \; {}_2H_2O, \; P_2O_5 + [2(NH_4)_2O, \; 5MoO_3 + 3H_2O],$$

essen zweite Komponente das gewöhnliche molybdänsaure Ammon, em man erst später die Formel $3(NH_4)_2O$, $7MoO_3 + 4aq$ gab, arstellt.

Noch weniger gut definiert, wie diese, sind die beiden amorphen eifsen Körper. Zu ihnen sind aufser den beiden angeführten noch chierlich diejenigen zu rechnen, welche SELIGSOHN[1] durch Digerieren eines gelben Ammoniumsalzes mit den Acetaten des Kaliums, aryums und Natriums erhielt, deren Zusammensetzung angegeben ird zu

$$6(NH_4)_2O, \; 15R_2O, \; 2P_2O_5, \; 60MoO_3 + xaq \; (R = K \text{ und } Na)$$
$$\text{und } 3(NH_4)_2O, \; 30BaO, \; P_2O_5, \; 30MoO_3$$

nd der weifse, durch Säuren gleichfalls gelb werdende Niederschlag, en SVANBERG und STRUVE[2] durch Fällen der ammoniakalischen ösung ihrer gelben Ammonverbindung mittelst Baryumchlorid hielten. Er scheint nach den angegebenen Zahlen mit der SELIGHNschen Barytverbindung identisch.

Trotz wiederholter und vielseitiger Bearbeitung ist das vorgende Material nicht genügend durchforscht, und vor allem aufser erem Zusammenhang: Bei einer Neubearbeitung des Gebietes chien es zweckmäfsig, sich von folgenden Gesichtspunkten leiten lassen:

1. Die Einwirkung von Molybdänsäure auf die verschieden ren und die neutralen Phosphate zu untersuchen, welche Methode, die Arsenate angewendet, nicht unwichtige Aufschlüsse über die tur der sog. komplexen Arsenomolybdate und ihre Bildungsweise . Dieser Weg ist von GIBBS bei der Bereitung der krystallisierten rbindung $5(NH_4)_2O$, $2PO_5$, $10MoO_3$ eingeschlagen,[3] und führte ihn ben dieser zur Auffindung des amorphen Körpers $5(NH_4)_2O$, P_2O_5, MoO_3, ein Reaktionsverlauf, der vollständig demjenigen zwischen olybdänsäure und Kaliumarsenat entspricht;[4]

---

[1] *Journ. pr. Chem.* 67, 474. — [2] L. c.

[3] Auch Herr BLOMSTRAND scheint (vgl. *diese Zeitschr.* 1, 15 (Note 2) mit ähnlichen Versuchen beschäftigt zu sein.

[4] S. d. vor. Mittheilung 1, 344, 345.

2. Durch Einwirkung wechselnder Mengen von Alkalien, bez. von Salzen schwacher Säuren auf die gelben Verbindungen (Säuren und Salze) diese „abzubauen“, ein, wie erwähnt, zur Herstellung der weifsen krystallisierten Körper oft benutztes Verfahren, welches, systematisch durchgeführt, sicher Aufschlüsse über die Natur der Ausgangs- und Endprodukte geben mufs: So erhielt DEBRAY aus viel Kaliumhydroxyd und der gelben Verbindung den krystallisierten Körper $3K_2O$, P_2O_5, $5MoO_3$, RAMMELSBERG aus jener und wenig freier Basis dagegen unlösliches $5K_2O$, P_2O_5, $16MoO_3$ und Kaliumtrimolybdat.

3. Durch Einwirkung von Säuren auf die weifsen Körper diese in gelbe überzuführen und die Menge und Natur der Reaktionsprodukte zu bestimmen, also eine bereits von RAMMELSBERG benutzte Methode wieder aufzunehmen, und

4. Das Verhalten der betreffenden Körper gegen Salze der Erden etc. eingehender zu untersuchen, als dies bisher geschehen.

Es folgt zunächst eine Untersuchung

Über die Einwirkung der Molybdänsäure auf die Phosphate des Kaliums und Natriums

(z. T. experimentell bearbeitet von G. WIRTZ),

während über die weiteren Abschnitte erst später berichtet werden kann. —

Bei analogen, mit den Arsenaten angestellten Versuchen[1] war gefunden worden, dafs nicht nur die bisher als Salze komplexer Säuren betrachteten Verbindungen

$$3R_2O,\ As_2O_5,\ 24MoO_3,$$
$$3R_2O,\ As_2O_5,\ 18MoO_3,$$
$$3R_2O,\ As_2O_5,\ 6MoO_3,$$

und zahlreiche andere bereits bekannte auf diesem neuen Wege, der über die Natur dieser Körper Aufschlufs giebt, entstehen, sondern auch neue von der viel einfacheren Zusammensetzung

$$2R_2O,\ As_2O_5,\ 4MoO_3$$
$$\text{und } R_2O,\ As_2O_5,\ 2MoO_3,$$

welche, da deren Konstitution sich experimentell feststellen läfst, die Brücke zu der Erklärung der Verbindungen mit 6 und mehr Molekülen Molybdänsäure bildeten.

[1] *Diese Zeitschr.* **2**, 323 ff.

Aus der im geschichtlichen Teile gegebenen Übersicht ist nun zu entnehmen, daſs weder Körper, die auf 1 Mol. P_2O_5 6 Mol. MoO_3, noch solche, welche 2, bezw. 4 Mol. MoO_3 enthalten, bereits beschrieben sind, und es war daher zunächst festzustellen, ob diese bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf Alkaliphosphate entstehen.

Die Konstitution derselben müſste nach den in der vorigen Abhandlung klargelegten Gesichtspunkten sein für:

$R_2O, 2H_2O, P_2O_5, 2MoO_3 = OP \begin{cases} O.MoO_2.OR \\ OH \\ OH \end{cases}$

$2R_2O, H_2O, P_2O_5, 4MoO_3 = OP \begin{cases} OMoO_2.O.MoO_2.OR \\ OR \\ OH \end{cases}$ oder $OP \begin{cases} O.MoO_2.OR \\ O.MoO_2.OR \\ OH \end{cases}$

$3R_2O, P_2O_5, 6MoO_3 = OP \begin{cases} O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OR \\ OR \\ OR \end{cases}$ oder $OP(O.MoO_2.OR)_3$.

Einwirkung der Molybdänsäure auf Kaliphosphate.

Es gelingt nun in der That, durch Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KH_2PO_4 die erstgenannte, aus 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. K_2HPO_4 die zweite Verbindung zu isolieren, während die dritte weder aus 3 Mol. MoO_3 und 1 Mol. K_3PO_4, noch auf irgend einem anderen Wege herstellbar ist und überhaupt nicht existenzfähig erscheint. —

Trägt man Molybdänsäureanhydrid in die Lösung der genannten Phosphate ein, so bleibt dieselbe zunächst farblos, um bei einem gewissen Punkte gelb zu werden: Verfolgt man diese Verhältnisse quantitativ, so ergiebt sich, daſs auf 1 Mol. KH_2PO_4 nicht mehr als 1 Mol. MoO_3, auf 1 Mol. K_2HPO_4 nicht mehr als 2 Mol. MoO_3 und und auf 1 Mol. K_3PO_4 gerade $2^1/_2$ Mol. MoO_3 einwirken können, ohne daſs gelb gefärbte Verbindungen entstehen, woraus folgt, daſs farblose Verbindungen, die auf 1 Mol. P_2O_5 mehr als 5 Mol. MoO_3 enthalten, überhaupt nicht existieren.

Aber auch hier läſst sich dasselbe wie bei den Arsenaten beobachten: Die Einwirkung der Molybdänsäure auf Phosphate ist kein glatter Additionsvorgang; aus $KHPO_4$ und MoO_3 entsteht z. B. nicht glatt $(HO)_2.O.P.O.MoO_2.OK$, sondern es bilden sich zunächst

dadurch, dafs dem Phosphat Basis entzogen wird, Phosphorsäure, bez. saureres Phosphat, als das Ausgangsprodukt und saure Molybdate verschiedener Sättigungsstufen, die sich zu den verschiedensten Kondensationsprodukten oder Doppelsalzen je nach den innegehaltenen Konzentrations- und Temperaturbedingungen vereinigen können, während Phosphorsäure in der Mutterlauge zurückbleibt: Die Molybdänsäure entzieht also auch hier Basis, sie wirkt wie jede andere Säure, z. B. Schwefelsäure, auf das Phosphat ein. —

Je nach Natur der Ausgangsprodukte und der Menge der angewendeten Säuren wird man also auch hier zu den verschiedensten Körpern gelangen.

I. Monokaliumphosphat und Molybdänsäure.

Trägt man weniger als 1 Mol., z. B. $^1/_2$ Mol. MoO_3, in die kochende Lösung von 1 Mol. KH_2PO_4 ein, so erstarrt nach passender Konzentration die farblose Lösung zu einer milchweifsen amorphen Masse, welche beim Erwärmen in der Mutterlauge leicht in Lösung geht, nach dem Absaugen derselben jedoch nicht mehr klar löslich ist. Diese Abscheidung wiederholt sich mehrmals, bis schliefslich unzersetztes KH_2PO_4 auskrystallisiert und Phosphorsäure zurückbleibt.

Bei Anwendung von 1 Mol. MoO_3 sind die Erscheinungen dieselben, nur sind die weifsen Körper mikrokrystallinisch, und bei einer bestimmten Konzentration erhält man eine Verbindung, welche die Ausgangsprodukte in dem angewendeten Molekularverhältnis enthält.

Die Analyse der weifsen Körper führte zu folgenden Resultaten:

a) $KH_2PO_4 + {}^1/_2\, MoO_3$.

1. $6K_2O$, $4P_2O_5$, $9MoO_3$, $40H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
$6K_2O$	594	17.92	17.84	16.53
$4P_2O_5$	568	18.04	18.30	18.45
$9MoO_3$	1296	41.17	41.26	41.53 (Differenz)
$40H_2O$	720	22.87	22.60	23.49
	3148	100.00		

2. $4K_2O$, $3P_2O_5$, $4MoO_3$, $12H_2O$.

	Berechnet		Gefunden
$4K_2O$	376	23.59	24.23
$3P_2O_5$	426	26.72	26.79
$4MoO_3$	576	36.14	—
$12H_2O$	216	13.55	13.89
	1594	100.00	

$KH_2PO_4 + MoO_3$.

1. $7K_2O, 5P_2O_5, 16MoO_3, 63H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
$7K_2O$	658	13.70	13.85	13.79
$5P_2O_5$	710	14.75	14.57	15.01
$16MoO_3$	2304	47.94	47.76	47.78
$63H_2O$	1134	23.60	23.82	23.42
	4806	99.99		

2. $4K_2O, 3P_2O_5, 9MoO_3, 33H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
$4K_2O$	326	14.06	14.09	13.89
$3P_2O_5$	426	15.95	16.02	15.94
$9MoO_3$	1276	47.76	—	—
$33H_2O$	594	22.23	21.85	21.84
	2672	100.00		

3. $K_2O, P_2O_5, 2MoO_3, 13H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
K_2O	94	12.40	12.53	12.55
P_2O_5	142	18.73	18.90	18.63
$2MoO_3$	288	38.00	37.54	38.06
$13H_2O$	234	30.87	31.03	30.76
	758	100.00		

ır der zuletzt angeführte, bisher unbekannte Körper, der ein- aller, die Phosphorsäure und Molybdänsäure enthalten, ist licher Natur. Er hat analog der von mir aufgefundenen erbindung[1] die Konstitution

$$OP\begin{cases}O.MoO_2.OK\\OH\\OH\end{cases} + xaq,$$

ch jedoch nicht, wie jene, etwa durch Zufügen überschüssiger orsäure zu der durch Kochen von 1 Mol. KH_2PO_4 mit 1 Mol. entstehenden Lösung[2] krystallisiert erhalten. Hierbei ent- wohl, wie dort, die weifsen Zwischenprodukte nicht, aber die ılich hinterbleibende sirupöse Lösung kann weder durch Aus- mit Alkohol noch auf irgend einem anderen Wege zur llisation gebracht werden.

ie übrigen Körper sind fraglos Gemenge oder Verbindungen eben erwähnten mit saurem Molybdat, welches ja bei der kung der Molybdänsäure auf das Alkaliphosphat entstehen

. 2, 370 ff. — [2] Vergl. 2, 379.

mufs; so kann

$4K_2O, 3P_2O_5, 9MoO_3$ als $3(K_2O, P_2O_5, 2MoO_3) + K_2O, 3MoO_3$,
$7K_2O, 5P_2O_5, 16MoO_3$ „ $5(K_2O, P_2O_5. 2MoO_3) + 2(K_2O, 3MoO_3)$,
$6K_2O, 4P_2O_5, 9MoO_3$ „ $3(K_2O, P_2O_5, 2MoO_3) + K_2O, 3MoO_3 + 2K_2HPO_4$

betrachtet werden.

Sämtliche Verbindungen werden vom Wasser vollständig zersetzt, wobei schliefslich saures Molybdat gebildet wird.[1]

Läfst man mehr als 1 Mol. Säure auf 1 Mol. des Phosphats einwirken, so färbt sich, wie bereits erwähnt, die Lösung gelb: Bei Anwendung von 1½ Mol. verwandelt sie sich zum Teil in die gelbe unlösliche Kaliverbindung $3K_2O, P_2O_5$ $24MoO_3$, und aus der gelben Lösung die jedenfalls eine, wie erwähnt, ja lösliche Verbindung der Finkenerschen Reihe mit 18 Mol. MoO_3 enthält, kann noch ein weifses Produkt isoliert werden. Dasselbe hat die Zusammensetzung

$$4KO_2, 3P_2O_5, 10MoO_3, 25H_2O.$$

	Berechnet		Gefunden
$4K_2O$	376	13.97	14.00
$3P_2O_5$	426	15.82	15.84
$10MoO_3$	1440	53.49	53.49
$25H_2O$	450	16.72	16.67
	2692	100.00	

welche auch mit 30 Mol. H_2O erhalten wurde und jedenfalls als Gemenge oder Verbindung aufzufassen ist, da wieder

$$4K_2O, 3P_2O_5, 10MoO_3 = 3(K_2O, P_2O_5, 2MoO_3) + K_2O, 4MoO_3$$

ist.

Bei Anwendung von 3 Mol. Molybdänsäure, sowohl als Anhydrid oder in Form der löslichen Modifikation, ist der Verlauf ein gleicher. Es entsteht jedoch keine dem Arsenotrimolybdat entsprechende Verbindung $(HO)_2OPO.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OK$, wohl aber, was durch Ausschütteln mit Äther nach Drechsel zu konstatieren war, die freie „Phosphormolybdänsäure“ $P_2O_5, 24MoO_3 + xaq$.

II. Dikaliumphosphat und Molybdänsäure.

Hier sollte, wie erwähnt, die Darstellung der Verbindung $2K_2O, P_2O_5, 4MoO_3$ durchgeführt werden: Läfst man zunächst weniger als 2 Mol. MoO_3, z. B. 1 Mol. auf 1 Mol. K_2HPO_4, einwirken, so bilden sich aus der farblosen Lösung nacheinander die beiden bekannten, schön krystallisirten Körper:

---

[1] Vergl. 2. 376.

$5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3, 11H_2O$.

	Berechnet		Gefunden			
$5K_2O$	470	19.64	—	20.00	—	—
$2P_2O_5$	284	11.88	12.17	11.99	12.25	—
$10MoO_3$	1440	60.20	—	—	—	—
$11H_2O$	198	8.28	8.27	8.30	8.25	8.35
	2392	100.00				

und

$3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 7H_2O$

	Berechnet		Gefunden	
$3K_2O$	282	22.20	22.29	22.32
P_2O_5	142	11.18	11.03	11.25
$5MoO_3$	720	56.69	56.61	56.37
$7H_2O$	126	9.92	10.07	10.05
	1270	99.99		

während aus der Mutterlauge, die Phosphorsäure enthält, KH_2PO_4 auskrystallisiert.

Bei Anwendung von 2 Mol. der Säure bildet sich auch hier wieder nicht glatt die Verbindung $2K_2O, P_2O_5, 4MoO_3$, sondern es entsteht der bereits bekannte Körper

$5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3, 20H_2O$

	Berechnet		Gefunden	
$5K_2O$	470	18.40	18.48	—
$2P_2O_5$	284	11.12	11.08	11.11
$10MoO_3$	1440	56.38	56.30	56.28
$20H_2O$	360	14.09	14.14	14.13
	2554	99.99		

sodann die gesuchte neue Verbindung, die weifs und mikrokrystallinisch ist,

$2K_2O, P_2O_5, 4MoO_3, 8H_2O$

	Berechnet		Gefunden		
$2K_2O$	188	17.90	17.99	17.84	17.93
P_2O_5	142	13.52	13.62	13.45	13.50
$4MoO_3$	576	54.86	—	—	—
$8H_2O$	144	13.71	13.61	13.70	—
	1050	99.99			

und schliefslich ein gleichfalls neuer, in büschelförmig angeordneten, seidenglänzenden Prismen krystallisierender Körper

$2K_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 6H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
$2K_2O$	188	16.24	16.72	16.66
P_2O_5	142	12.26	12.62	12.46
$5MoO_3$	720	62 17	61.60	62.03
$6H_2O$	108	9.32	9.06	8.85
	1158			

Läfst man mehr als 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. K_2HPO_4 einwirken, so wird wieder die gelbe unlösliche Kaliverbindung erzeugt und aus der gelben Lösung kann man bei Anwendung von 3 Mol. noch den eben erwähnten neuen Körper isolieren:

	Gefunden					Berechnet
$2K_2O$	16.59	16.26	16.35	—	—	16.24
P_2O_5	12.26	12.30	12.32	12.26	12.27	12.26
$5MO_3$	—	—	—	62.16	62.18	62.17
$6H_2O$	9.15	9.12	9.15	—	—	9.32

Steigert man die Zufuhr der Molybdänsäure, so erhält man neben gelben amorphen Produkten schliesslich glasige, grünlichgelb gefärbte Massen. —

Bevor die Konstitution dieser Körper erörtert wird, sei über die gegenseitige Einwirkung von

III. Trikaliumphosphat und Molybdänsäure

kurz berichtet.

Trägt man in die Lösung des Phosphats die Säure ein, so scheidet sich, sobald 5 Mol. derselben auf 1 Mol. P_2O_5 in Wirkung treten, ein weifser, amorpher, auch bei fortgesetztem Kochen nicht in Lösung gehender Körper aus; bei weiterem Eintragen tritt Gelbfärbung ein. Unterbricht man die Operation rechtzeitig, so bilden sich beim Eindampfen der farblosen Lösung wieder die Verbindungen $5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3, 20H_2O$, sodann $3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 7H_2O$ und schliefslich $2K_2O, P_2O_5, 5MoO_3, 6H_2O$, während das zuerst ausfallende Pulver ein nur Spuren von Phosphorsäure enthaltendes, saures Molybdat ist. —

Von den bei diesen Versuchen entstehenden Körpern sind

bekannt: { $3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3$ / $5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3$ } krystallisiert und leicht löslich

neu: { $2K_2O, P_2O_5, 5MoO_3$ (krystallisiert und leicht löslich) / $2K_2O, P_2O_5, 4MoO_3$ (mikrokrystallinisch),

und es wurde bereits in der Einleitung hervorgehoben, dafs Debray und Gibbs die beiden erstgenannten als normales und saures Salz derselben Säure betrachten. Diesen würde sich dann bei dieser Auffassung die neu aufgefundene dritte Verbindung als saureres Salz anschliefsen, welche Beziehung sich darstellen würde durch die Formeln

$$6K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3,$$
$$H_2O, 5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3,$$
$$2H_2O, 4K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3,$$

bei nicht zu vergessen ist, dafs die freie Säure $6H_2O, 2P_2O_5$, MoO_3 nicht dargestellt ist und auch bei erneuten und wiederholten rsuchen, sie aus 2 Mol. H_3PO_4 und 5 Mol. löslicher Molybdän-ire zu gewinnen, nicht erhalten werden konnte: Hierbei entsteht ts die Verbindung $P_2O_5, 24MoO_3 + xaq$!

Auch die ZENKERsche Auffassung des Salzes

$$3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3 \text{ als } K_2O, 2H_2O, P_2O_5 + 2K_2O, 5MoO_3$$[1]

rde, auf die anderen Körper übertragen, zu den unwahrscheinlichsten mponenten führen:

Es wäre nämlich

$$K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3 = K_2O, 2H_2O, P_2O_5 + 3H_2O, P_2O_5 + 2[2K_2O, 5MoO_3],$$
$$K_2O, P_2O_5, 5MoO_3 = 3H_2O, P_2O_5 + 2K_2O, 5MoO_3.$$

Nicht weniger erscheint die BLOMSTRANDsche Betrachtungsweise r Verbindung

$$2[3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3] \text{ als } 4K_2O, P_2O_5, 6MoO_3 + 2K_2O, P_2O_5, 4MoO_3,$$

lche, auf die beiden anderen angewendet, ergiebt

$$5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3 = 3K_2O, P_2O_5, 6MoO_3 + 2K_2O, P_2O_5, 4MoO_3,$$
$$2[2K_2O, P_2O_5, 5MoO_3] = 2K_2O, P_2O_5, 6MoO_3 + 2K_2O, P_2O_5, 4MoO_3,$$

durch hinfällig, dafs, wie wiederholt erwähnt, die Verbindung $_2O, P_2O_5, 6MoO_3$ nicht existenzfähig ist, diejenigen mit 4 und Mol. K_2O auf $1P_2O_5$ und $6MoO_3$ nicht zu erhalten waren. Es fs also nach einer anderen Erklärung für die Natur dieser Ver-dungen gesucht werden!

Dafs sie in naher Beziehung zu einander stehen, ist unzweifel-! Schon DEBRAY hat aus der mit 3 Mol. K_2O durch Einwirkung Salpetersäure diejenige $5K_2O, 2P_2O_5, 10MoO_3$ erhalten; fügt man r Salpetersäure hinzu, so läfst sich auch die neue Verbindung O, $P_2O_5, 5MoO_3$ darstellen, und umgekehrt gelingt es, durch Zu-ren von Basis aus der zuletzt genannten beide andere zu ge-innen. Verfolgt man die Reaktion zwischen $3K_2O, P_2O_5, 5MoO_3$ Salpetersäure quantitativ, so ergiebt sich, dafs, sobald mehr als Mol. Säure auf 1 Mol. des Salzes eingewirkt haben, Gelbfärbung tritt, und dafs Körper mit niederem Kaligehalt, etwa $3K_2O, 2P_2O_5$, MoO_3 oder $K_2O, P_2O_5, 5MoO_3$, nicht darzustellen sind, woraus lgt, dafs 2 Atome Kalium in dem Molekül des Salzes anders ge-nden sein müssen, als die drei anderen.

---

[1] S. Einleitung.

Den einfachsten Ausdruck findet dies Verhalten in der Formel:

$$\begin{array}{l} OP \begin{cases} OMoO_2.O.MoO_2.OK \\ OK \\ O \end{cases} \\ \qquad MoO \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} \\ OP \begin{cases} O \\ OK \\ OMoO_2.O.MoO_2.OK \end{cases} \end{array} = 3K_2O,\ P_2O_5,\ 5MoO_3.$$

Die an Phosphor als OK-Gruppen angelagerten Kaliumatome lassen sich durch Wasserstoff ebenso ersetzen, wie dies bei Phosphaten der Fall ist: So entstehen durch Salpetersäure die Verbindungen

$$\begin{array}{l} OP \begin{cases} OMoO_2.O.MoO_2.OK \\ OK \\ O \end{cases} \\ \qquad MoO \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} \\ OP \begin{cases} O \\ OH \\ OMoO_2.O.MoO_2.OK \end{cases} \end{array} = \begin{array}{l} 2^1/_2K_2O,\ ^1/_2H_2O, P_2O_5,\ 5MoO_3 \\ (5K_2O,\ 2P_2O_5,\ 10MoO_3) \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} OP \begin{cases} OMoO_2.O.MoO_2.OK \\ OH \\ O \end{cases} \\ \qquad MoO \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} \\ OP \begin{cases} O \\ OH \\ OMoO_2.O.Mo.O_2OK \end{cases} \end{array} = 2K_2O,\ H_2O,\ P_2O_5,\ 5MoO_3,$$

während bei Einwirkung von mehr als 2 Mol. Salpetersäure der Eingriff auf die Molybdänketten erfolgt, freie Molybdänsäure und Phosphorsäure entsteht, die sich dann mit der Basis zu gelben Verbindungen der Reihe mit 18 oder 24 Mol. Molybdänsäure umlagern.

Zu stande kommt die Bildung dieser, den amorphen, weißen Produkten entsprechenden, Zwischenkörper durch die Einwirkung des bei dem Kochen des Di- oder Triphosphats mit der Molybdänsäure entstehenden, neu aufgefundenen Körpers $2K_2O$, P_2O_5, $4MoO_3$ auf das sich ja gleichfalls bildende Kaliummolybdat.

Hat ersterer die Konstitution

$$OP \begin{cases} OMoO_2.O.MoO_2.OK \\ OK \\ OH \end{cases}$$

so ergiebt sich folgender Vorgang:

$$OP\begin{cases}OMoO_2.O.MoO_2.OK\\OK\\OH\end{cases} + MoO_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + OP\begin{cases}OH\\OK\\OMoO_2.O.MoO_2.OK\end{cases} = OP\begin{cases}OMoO_2.O.MoO_2.OK\\OK\\O\end{cases}\!\!>MoO\begin{cases}OK\\OK\end{cases},\; O\!-\!OP\begin{cases}OK\\OMoO_2.O.MoO_2.OK.\end{cases}$$

Das Verhalten dieser Körper gegen Salze anderer Basen, besonders solcher zwei- und dreiwertiger Metalle und des Silbers, wird noch untersucht: Vorläufig kann nur mitgeteilt werden, dafs aus $3K_2O$, P_2O_5, $5\ MoO_3$ und Calciumchlorid ein schön krystallisiertes Kalium-Calciumsalz erhalten wurde, dessen Analyse zu der Formel

$$2CaO,\ 3K_2O,\ 2P_2O_5,\ 10MoO_3,\ 22H_2O$$
$$\text{oder } 2CaO,\ H_2O,\ P_2O_5,\ 5MoO_3 + 3K_2O,\ P_2O_5,\ 5MoO_3 + 21H_2O$$

führt:

	Berechnet		Gefunden
$2CaO$	112	4.45	4 61
$3K_2O$	282	11.22	11.31
$2P_2O_5$	284	11.29	10.92
$10MoO_3$	1440	57.28	56.84
$22H_2O$	396	15.75	16.53
	2514	99.99	100.07.

woraus zu folgern ist, dafs auch beim Ersatz durch andere Metalle die Kaliumatome sich nicht gleichwertig verhalten, also verschiedenartig gebunden sein müssen. —

Die Einwirkung von Molybdänsäure auf Natronphosphate verläuft ebenfalls derart, dafs sich, sobald mehr als 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. NaH_2PO_4, bezw. 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Na_2HPO_4 und 2.5 Mol. auf 1 Mol. Na_3PO_4 verbraucht sind, die bis dahin farblose Lösung intensiv gelb färbt.

Aus den farblosen Flüssigkeiten waren bisher die jedenfalls ungemein leicht löslichen Verbindungen Na_2O, P_2O_5, $2MoO_3$ und $2Na_2O$, P_2O_5, $4MoO_3$ nicht krystallisiert zu erhalten; der ganze Verlauf der Reaktion ist aber demjenigen, welcher bei Anwendung der Kaliumsalze eintritt, vollständig entsprechend: So entsteht z. B. die Verbindung $3Na_2O$, P_2O_5, $5\ MoO_3$, 14aq, wenn 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Na_2HPO_4 oder 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Na_3PO_4 einwirken, und derselbe Körper bildet sich auch noch aus der durch Behandeln von

1 Mol. Na_3PO_4 mit 3 Mol. MoO_3 entstehenden gelben Lösung, während man eine der neu aufgefundenen Kaliverbindung $2K_2O$, P_2O_5, $5MoO_3$, $6H_2O$ entsprechende Kali-Natronverbindung K_2O, Na_2O, P_2O_5, $5MoO_3$, $6H_2O$ durch Umsetzen der aus 1 Mol. Na_2HPO_4 und 2 Mol. MoO_3 entstehenden farblosen, nicht krystallisierenden Lösung mit Kaliumchlorid erhält. —

Von besonderem Interesse erschien es, bei den Natronverbindungen die in den gelben Lösungen enthaltenen Körper zu isolieren: Da nämlich die Natronverbindungen der Reihe mit 24 Mol. MoO_3 und derjenigen mit 18 Mol. MoO_3 leicht löslich sind — wie in der Einleitung angeführt —, scheidet sich bei der Einwirkung der Säure auf die Natronphosphate keine unlösliche, gelbe Fällung aus, und die schliefslich erhaltenen gelben Lösungen können zur Krystallisation gebracht werden.

Hierbei ergiebt sich, dafs, gleichgültig, ob NaH_2PO_4 oder Na_2HPO_4 oder Na_3PO_4 mit überschüssiger Molybdänsäure gekocht werden, stets Verbindungen entstehen, welche auf 1 Mol. P_2O_5, 3 Mol. Na_2O und 18 oder 24 Mol. MoO_3 enthalten, dafs also bei Anwendung der erstgenannten beiden Salze auch freie Phosphormolybdänsäure entstehen mufs — was, wie gleich zu zeigen ist, für die Erklärung der Natur dieser Verbindungen nicht ohne Wichtigkeit ist — und dafs gelbe Körper, die auf 1 Mol. P_2O_5 weniger als 3 Mol. Na_2O enthalten, überhaupt nicht zu existieren scheinen.

Aus der durch

Absättigen von normalem Natriumphosphat mit Molybdänsäure

erhaltenen gelben Lösung scheiden sich nach genügender Konzentration gelbe Rhomboeder

$$3Na_2O,\ P_2O_5,\ 18MoO_3,\ 26H_2O$$

aus.

	Berechnet		Gefunden	
$3Na_2O$	186	5.49	5.59	
P_2O_5	142	4.19	4.16	
$18MoO_3$	2592	76.50	76.44	
$26H_2O$	468	13.81	13.78	13.84
	3388		99.97,	

während die durch Behandeln von 1 Mol. Mononatriumphosphat mit 6 bezw. mehr als 6 Mol. MoO_3 entstehenden gelben Lösungen infolge Ausscheidung schmieriger Massen schlecht krystallisieren. Sie wurden

deswegen mit Kaliumchlorid umgesetzt, wodurch gleichfalls rhomboedrische Krystalle einer isomorphen Mischung

$$3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3 + 3 [3K_2O, P_2O_5, 18MoO_3] + 42H_2O$$

erhalten wurden:

	Berechnet		Gefunden					
$3Na_2O$	186	1.43	1.35	1.46	1.35	1.47	1.36	—
$9K_2O$	846	6.52	6.34	6.32	—	6.43	6.53	—
$4P_2O_5$	568	4.37	4.43	4.42	4.34	—	4.33	4.34
$72MoO_3$	10368	79.90	—	—	—	—	—	—
$42H_2O$	1008	7.77	7.67	7.72	7.69	7.71	7.73	7.69
	12976	99.99	aus $NaH_2PO_4 + 3MoO_3$		aus $NaH_2PO_4 + 6MoO_3$			

Zu etwas hiervon abweichenden Ergebnissen führte die

Absättigung von Dinatriumphosphat mit Molybdänsäure.

Hierbei werden von 1 Mol. Na_2HPO_4 ca. 10 Mol. MoO_3 gelöst, und es scheiden sich aus den über Schwefelsäure stark eingeengten Lösungen Gemische von teils luftbeständigen, teils verwitternden Krystallen aus.

Durch fraktionierte Krystallisation gelang es, die folgenden Verbindungen zu isolieren:

$$5Na_2O, 2P_2O_5, 48MoO_3 + 100 \text{ oder } 111 \text{ aq}$$

rhomboedisch kristallisierend,

	Berechnet		Gefunden		
$5Na_2O$	310	3.33	3.44	3.27	—
$2P_2O_5$	284	3.05	3.09	3.18	3.16
$48MoO_3$	6912	74.28	74.10	—	—
$100 H_2O$	1800	19.34	19.37	19.29	19.31
	9306				

	Berechnet		Gefunden	
$5Na_2O$	310	3.26	3.27	—
$2P_2O_5$	284	2.98	3.01	—
$48MoO_3$	6912	72.72	72.50	—
$111H_2O$	1998	21.02	21.22	20.94
	9504			

und

$$3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3 + 25aq$$

in prismatisch ausgebildeten Krystallen, in denen jedoch ganz ebenso, wie dies von Finkener erwähnt wird, ein Teil des Alkalis durch

Wasser ersetzt erscheint, so dafs sich aus den Analysenresultaten fast durchweg das Verhältnis

$$2.67Na_2O : P_2O_5 : 18MoO_3 : 25.35H_2O$$

ergiebt.

	Berechnet		Gefunden	
$3Na_2O$	186	5.52	5.00	5.08
P_2O_5	142	4.21	4.27	4.33
$18MoO_3$	2592	76.91	76.99	76.90
$25H_2O$	450	13.35	13.74	13.74
	3370	99.99		

Während die Verbindungen mit 24 Mol. MoO_3 durch Kalium- bezw. Ammoniumnitrat sofort gelb gefällt werden, bleiben diejenigen mit 18 Mol MoO_3 auf Zusatz derselben vollständig klar. —

Es mufs auffällig erscheinen, dafs, während aus Trinatriumphosphat und Molybdänsäure und aus Mononatriumphosphat mit Molybdänsäure und Kaliumchlorid Körper, die auf 1 Mol. P_2O_5 stets 3 Mol. Basis enthalten, entstehen, aus Dinatriumphosphat und Molybdänsäure solche erhalten werden, die das Verhältniss

$$2.5Na_2O,\ 0.5H_2O,\ P_2O_5,\ 24MoO_3 + 49.5H_2O$$
$$2.67Na_2O,\ 0.33H_2O,\ P_2O_5,\ 18MoO_3 + 25H_2O$$

aufweisen.

Ihre Natur läfst sich jedoch, wie folgt, erklären: Bei den beiden zuerst genannten Fällen ist die Gegenwart freier „Phosphormolybdänsäure“ bei der Bildung der Verbindungen ausgeschlossen, denn aus Na_3PO_4 mufs glatt z. B. $3Na_2O$, P_2O_5, $24MoO_3$ entstehen können, und, wenn man das aus NaH_2PO_4 und MoO_3 erhaltene Reaktionsprodukt, welches ja „freie Säure“ enthält, mit Kaliumchlorid umsetzt, wird diese unter Entweichen von Salzsäure „neutralisiert“. Die Säure fällt ja, wie in der Einleitung erwähnt, Kalium- und Ammoniumsalze direkt, ihr Wasserstoff wird durch Kalium ersetzt! Anders in der durch Absättigen von Na_2HPO_4 mit MoO_3 erhaltenen direkt zur Krystallisation gebrachten Lösung: Das Verhältnis von $Na_2O:P_2O_5$ im Ausgangskörper ist 2 : 1, im Endprodukt 2.5 bis 3 : 1, es mufs also bei der Bildung der Krystalle freie „Phosphormolybdänsäure“ zugegen sein.

Nun hat Marignac nachgewiesen, dafs die Silikowolframate des Calciums und Baryums isomorph mit der freien Säure sind. Klein zeigte, dafs borowolframsaures Natron nicht nur isomorph der Borowolframsäure ist, sondern sogar mit dieser zusammenkrystallisiert, Erfahrungen, die, auf den vorliegenden Fall übertragen, eine äufserst

einfache Erklärung der anscheinend merkwürdigen Zusammensetzung geben: Es liegen in diesen Körpern isomorphe Mischungen der alkalihaltigen mit den entsprechenden, noch nicht isolierten wasserstoffhaltigen Körpern vor. So ist

$$6[2.5Na_2O, 0.5H_2O, P_2O_5, 24MoO_3] = 5[3Na_2O, P_2O_5, 24MoO_3] + 3H_2O, P_2O_5, 24MoO_3$$

und

$$10[2.7Na_2O, 0.3H_2O, P_2O_5, 18MoO_3] = 9[3Na_2O, P_2O_5, 18MoO_3] + 3H_2O, P_2O_5, 18MoO_3.$$

Ähnlich wird sich zweifelsohne die anormale Zusammensetzung mancher anderer „komplexer" Verbindungen erklären. —

Aus der Bildungsweise der gelben Verbindungen folgt, dafs dieselben ebenfalls nicht als neutrale Salze komplexer Säuren aufgefafst werden können. Sie entstehen durch Kondensation von Phosphorsäure oder saurem Phosphat mit sauren Molybdaten, und es hat den Anschein, als ob der Körper mit $9MoO_3$ eine symmetrische Formel

$$OP(OMoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2OH)_3$$

haben wird, also eine kondensierte Triphosphortrimolybdänsäure ist, und die „Salze" Kondensationsprodukte von Phosphorsäure mit sauren Trimolybdaten sind, während die Verbindungen mit 12 Mol. nach der von Hundeshagen gegebenen Auffassung auch an Phosphor gebundenes Kalium enthalten, Kondensationsprodukte von Hexamolybdaten mit Dihydrophosphaten sind: Darüber wird erst nach Abschlufs von weiteren Arbeiten, welche nach den im Eingang entwickelten Gesichtspunkten in Angriff genommen sind, berichtet werden.

Die Fähigkeit, kompliziert zusammengesetzte Körper, zu deren Erklärung der landläufige Begriff von Säure, Basis und Salz nicht ausreicht, zu bilden, beschränkt sich durchaus nicht nur auf Metallsäuren einerseits, Phosphor-, Arsen-, Kiesel-, Borsäure etc. andrerseits: Es wird in anderen dem Abschlusse nahen Untersuchungen gezeigt werden, dafs z. B. Schwefelsäure sich gegen Phosphate und Arsenate nicht anders verhält, wie Molybdänsäure, und dafs überhaupt sämtliche mehrbasischen Säuren, bezw. die Salze solcher, Verbindungen geben, die nach den bisherigen Anschauungen als „komplexe" zu betrachten wären, in der That aber nichts anderes sind, als Doppelsalze oder Kondensationsprodukte.

Wissenschaftl. Chemisches Laboratorium Berlin, N.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1893.

Notiz über das Natriumplatincyanür.

Von

THEODOR WILM.

Das dem sogenannten GMELIN'schen Salze oder dem Kaliumplatincyanür, $2KCy. PtCy_2 + 3H_2O$, der Zusammensetzung nach genau entsprechende Natriumplatincyanür, $2NaCy. PtCy_2 + 3H_2O$, ist wohl seiner Zeit beschrieben worden, doch existieren in der Litteratur weiter keine genaueren Angaben über seine sonstigen Eigenschaften.

Gelegentlich der Darstellung einer gröfseren Menge von Kaliumsalz nach der früher von mir[1] beschriebenen Methode habe ich die in der Mutterlauge verbleibende nicht unbeträchtliche Menge dieses leicht löslichen Salzes, welches sich durch weiter fortgesetzte Krystallisation schwierig, oder gar nicht rein von den ebensoleicht löslichen Beimengungen anderer Salze trennen läfst, durch Überführung in das schwer lösliche Kupfersalz und Kochen des gut ausgewaschenen Niederschlages mit einem möglichst geringen Überschufs von chemisch reiner Natronlauge in das entsprechende Natriumsalz umgewandelt. Nach 1—2maligem Umkrystallisieren ist es rein und stellt dann schön glänzende, lange, farblose und durchsichtige Säulen oder Nadeln vor, welche luftbeständig sind, einen Teil ihres Krystallwassers über Schwefelsäure verlieren und nach kurzem Erhitzen auf 120—125° C. wasserfrei sind; in diesem Zustande verbleiben die Krystalle in ihrer ursprünglichen Form, sind aber weifs mit einem Stich ins Gelbliche und undurchsichtig geworden und nehmen selbst nach vollständiger Wiederwässerung, was sehr leicht während etwa 24stündigem Stehen derselben über Wasser unter einer Glocke geschieht, nicht wieder ihren alten Glasglanz an. — Das wasserfreie Salz ist stark hygroskopisch.

Analyse: Berechnet für $2NaCy.PtCy_2 + 3H_2O$	Gefunden:
Pt = 48.78 %	48.67 %
Na = 11.55 „	11.68 „
H_2O = 13.55 „	13.65 „ (Mittel

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 950; 955 ff.

Zum Unterschied vom Kaliumsalz charakterisiert sich das Natriumplatincyanür dadurch, dafs es auf keiner seiner Flächen auch nur eine Spur jenes schönen bläulichvioletten fluorescierenden Farbenspiels zeigt, welches dem ersten in so ausgesprochener Weise eigentümlich ist.

Das wichtigste Merkmal aber, durch welches sich weiterhin das Natrium- vom Kaliumsalz unterscheidet, besteht in seinem Verhalten zu Chlor; während bekanntlich das Kaliumplatincyanür mit letzterem ausnehmend leicht das von mir genauer beschriebene,[1] in prachtvollen kupferglänzenden Nadeln krystallisierende Chloradditionsprodukt von der Zusammensetzung

$$3(2KCy.PtCy_2 + 3H_2O).Cl + 2H_2O$$

giebt,[2] erleidet das Natriumplatincyanür unter gleichen Umständen gar keine Veränderung.

Chem. Laboratorium d. Kais. Nicolai-Ingenieur-Akademie. St. Petersburg, April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1893.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 959 ff. — [2] Ibid. **22**, 1546.

Über ein neues Vorkommen von palladiumhaltigem Gold im Kaukasus.

Von

THEODOR WILM.

Vor kurzer Zeit erhielt ich durch Herrn Ingenieur-Kapitän CZERNIK einen Goldregulus zugeschickt, mit der Bitte, denselben auf eine Beimengung von Platinmetallen untersuchen zu wollen. Der Regulus hatte kein homogenes Aussehen; auf seiner Oberfläche zeigten sich hie und da dunkle, zum Teil metallisch graue Flecken, welche sich, wie mir der Einsender mitteilte, auch durch wiederholtes Umschmelzen nicht mit dem Golde legieren liefsen.[1]

Das Gold stammte aus einem an Magneteisen reichen Schlich, welcher auf Veranlassung von Herrn CZERNIK in der Nähe von Batum am schwarzem Meere, etwa 5 Werst von der Stadt entfernt, an verschiedenen Stellen und in geringer Tiefe versuchsweise erwaschen worden war. Dieser Schlich durchsetzt den dortigen grüngelblich gefärbten Sand in feinen dunkelglänzenden Körnchen. Im ausgewaschenen Zustande auf dem Waschherde erhalten, bestand er zu mehr als drei viertel seines Gewichtes aus fast reinem Magneteisen, von dem er sich leicht mit Hülfe eines Magneten befreien läfst. Wiederholte Untersuchungen verschiedener Proben jenes Schliches ergaben indessen einen so geringen Gehalt an Gold, dafs vorläufig an eine nur annähernd lohnende Verarbeitung auf Edelmetall nicht zu denken ist; vor der Hand kann dieses neue Vorkommen von Gold nur von wissenschaftlichem Interesse sein, da die von mir angestellten

[1] Ein solches Verhalten von Gold beim Schmelzen auf Kohle vor dem Lötrohr deutet ziemlich untrüglich auf die Gegenwart eines Platinmetalls im Golde hin, wie ich es wenigstens bezüglich des Palladiums und Rhodiums wiederholt zu konstatieren Gelegenheit hatte. Ist die Menge des Platinmetalls nicht zu gering, so erhält man in solchem Falle einen Goldregulus, auf dessen Oberfläche das Platinmetall als glänzend grauer, oft zusammenhängender Flecken schwimmt, ohne sich im Golde zu lösen; nach dem Erkalten und darauffolgendem Behandeln eines solchen Goldkornes mit Königswasser gelingt es häufig, ein vollkommen durchlöchertes hohles Kügelchen, z. B. von Rhodium, zu erhalten.

Untersuchung ergeben hat, dafs man es mit einem verhältnismäfsig n Palladium reichen Golde zu thun hat, welches seiner Zusammensetzung nach den auch von anderen Forschern entdeckten oder untersuchten seltenen Vorkommnissen von Palladiumgold zu gleichen scheint. Seine Menge betrug im Verhältnis zum ursprünglichen Gewichte des Goldregulus, welcher aufserdem noch viel Eisen enthielt, zwischen 8—9%. Bemerkenswert erschien dabei die fast vollkommene Abwesenheit irgend eines anderen Platinmetalls, namentlich von Platin; wenigstens war ich nicht im stande, dessen Gegenwart bei der freilich geringen Quantität von Untersuchungsmaterial auf zweifellose Weise festzustellen. Dieser Umstand scheint mir als Beweis dafür zu gelten, dafs hier ein wirkliches Palladiumgold als natürliche Verbindung vorliegt, da ein Vorkommen von reinem Palladium ohne jede Beimengung von Platin und dessen steten Begleitern, soviel mir bekannt, bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Eine auf rationellere Weise angestellte Verarbeitung einer gröfseren Menge von Schlich von jenem Fundort soll demnächst u. a. auch das Gewichtsverhältnis beider Edelmetalle feststellen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf eine Eigentümlichkeit im Verhalten des Palladiums aufmerksam machen, auf welche bei der Trennung ähnlicher Metallgemenge, sowie namentlich auch bei der Verarbeitung von Platinerz Rücksicht genommen werden mufs.

Bekanntlich geht eine Lösung von Palladium in Königswasser im Eindampfen zur Trockne und Wiederholen des Eindampfens s Rückstandes mit Salzsäure leicht und vollständig in Palladium- orür $PdCl_2$ über, so dafs auf Zusatz von Chlorammonium zur esäuerten wässerigen Lösung des Abdampfrückstandes nur das öne, in langen Nadeln oder dicken lauchgrünen Prismen krystallisierende ppelsalz $2 NH_4Cl . PdCl_2$ entsteht; dieses löst sich aufserordentlich ht in Wasser zu einer intensiv rotbraunen Flüssigkeit und wird h von verdünntem Alkohol in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst. aber jener palladiumhaltige Goldregulus auf die angegebene se behandelt wurde, schied sich sämtliches Palladium nicht, wie erwarten war, als das dem Clorür, sondern als das dem Chlorid sprechende Doppelsalz aus, was gerade in diesem Falle eine ständige Trennung beider Metalle bedeutend erleichterte; denn s in Form eines dunkelroten krystallinischen Pulvers unter der sse krystallisierten Goldsalzes ausgeschiedene Palladiumchlorid- orammonium $2NH_4Cl . PdCl_4$,— dem Ansehen nach kaum von unreinem tinsalmiak (für welchen es auch anfangs gehalten wurde) zu

unterscheiden, — blieb beim darauffolgenden Extrahieren des Abdampf-rückstandes mit kaltem, nicht zu verdünntem Alkohol ganz unlöslich zurück, während alles Goldsalz sich leicht zu einer rein hellgelben Lösung auflöste, in welcher ich hernach — ebenso wie in dem aus ihr gefällten Golde — kein Palladium mehr nachweisen konnte. Demnach verhindert die Gegenwart einer überwiegenden Menge von Goldchlorid in einem Gemenge mit Palladiumchlorid die Reduktion desselben zu Palladiumchlorür durch Eindampfen, wie es scheint, vollständig.[1]

Chem. Laboratorium d. Kais. Nicolai-Ingenieur-Akademie. St. Petersburg im April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1893.

[1] Wie schon oben bemerkt, mufs auf diese Thatsache besonders beim Verarbeiten von Platinerz Rücksicht genommen werden. Es geschieht bei palladiumreicheren Erzen oder Gemengen von Platin und Palladium u. a. sehr häufig, dafs man nach wiederholter Verdampfung der Königswasserlösung mit Salzsäure zur Trockne, Versetzen der Lösung des Abdampfrückstandes mit Salmiak und Konzentrieren einen stark rot gefärbten Platinsalmiak bekommt, welchen man oft ganz irrtümlich für einen viel Iridium enthaltenden Niederschlag hält, während seine rote oder rotviolette Färbung zumeist einer Beimengung von Palladium und Rhodium, viel seltener aber von Iridium zuzuschreiben ist. Die bei weitem überwiegende Menge von Platinchlorid scheint auch hier die Reduktion wenigstens eines Teiles des Palladiums zu verhindern.

Bemerkung über den roten Phosphor.

Von

W. Muthmann.

Vor kurzem hat Herr Retgers in *dieser Zeitschrift*[1] eine Notiz
iziert, in welcher er darlegt, dafs die rote Modifikation des
sphors nicht amorph, sondern krystallinisch ist, und dafs daher
Ausdruck amorpher Phosphor zu verwerfen und dafür die Be-
hnung roter Phosphor einzuführen sei. Bezüglich des letzteren
ktes stimme ich Herrn Retgers vollständig zu; es ist ja die
eichnung roter Phosphor ohnehin gebräuchlicher und wird z. B.
Rammelsberg in seinem *Lehrbuch der krystallographischen*
mie, sowie von Michaelis in Graham-Ottos *Lehrbuch* aus-
liefslich benutzt.

Indessen möchte ich bei dieser Gelegenheit bemerken, dafs der
Phosphor leicht auch in amorphem Zustande erhalten werden
n, und dafs der käufliche rote Phosphor manchmal ein Gemisch
amorphem und krystallisiertem Produkt ist. Erhitzt man ge-
nlichen Phosphor im zugeschmolzenen Glasrohr in einer Kohlen-
reatmosphäre 24 Stunden lang auf 230°, so resultiert ein Produkt,
ches zum gröfsten Teile amorph ist und nur stellenweise krystalli-
he Partien enthält. Ich hatte bei meinem Versuche das Rohr
krecht in das Luftbad gestellt und fand, dafs sich im oberen
le des ersteren ausschliefslich amorphes Produkt in Gestalt einer
dem Glase anhaftenden Rinde, stellenweise auch in Form von
pfen abgesetzt hatte. Dieser amorphe rote Phosphor ist schon
serlich von dem krystallinischen zu unterscheiden; er besitzt eine
ere, schön orangerote Farbe, während der krystallinische eine
ette Oberflächenfarbe zeigt; er ist ferner sehr spröde und leicht
feinsten Pulver zu zerreiben.

Behufs Untersuchung im polarisierten Lichte wurde eine Probe
Pulvers fünfmal mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, um den farb-
en Phosphor zu entfernen, auf ein Objektglas gebracht, mit α-Brom-
phtalin (Brechungsexponent 1.658 für Na-Licht) benetzt und mit

---

[1] *Diese Zeitschr.* **8**, 399.

einem Deckgläschen verrieben. Die einzelnen Partikelchen liefsen das Licht mit schön orangeroter bis gelbroter Farbe durch; sie erwiesen sich als vollkommen isotrop; der Bruch ist deutlich muschelig; die Substanz zeigte also alle Eigenschaften eines amorphen Körpers.

Anders verhielt sich der im unteren Teile des Versuchsrohres verbliebene Teil des Phosphors. Derselbe besafs eine dunklere Farbe, als der sublimierte Teil und zeigte nach dem Verreiben und Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff genau die Eigenschaften, wie sie Herr Retgers an dem käuflichen Produkt beobachtete; er erwies sich als ein fein krystallinisches Aggregat.

Die im oberen Teil des Rohres entstandene Partie war ohne Zweifel reiner, als der zuletzt beschriebene Rest, da dieselbe durch Sublimation entstanden war. Es scheint demnach, dafs die Krystallisationsfähigkeit des roten Phosphors erhöht wird durch die in demselben meist enthaltenen Verunreinigungen, die wohl der Hauptsache nach aus kleinen Mengen Arsen bestehen.

Was den käuflichen roten Phosphor anbelangt, so ist derselbe, wie Herr Retgers richtig bemerkt, fast immer fein krystallinisch, doch fand ich in einem unter drei mir vorliegenden Produkten Partikelchen von orangeroter Farbe und muscheligem Bruch, die bei mikroskopischer Untersuchung sich als amorph erwiesen.

Übrigens sind die von mir oben kurz mitgeteilten Resultate nicht neu, sondern es sind schon vor längerer Zeit die Herre[illegible] Troost und Hautefeuille[1] zu dem gleichen Ergebnis gekomme[illegible] Dieselben haben gefunden, dafs der rote Phosphor eine um s[illegible] dunklere Farbe, ein um so höheres spezifisches Gewicht und ei[illegible] um so geringere Verbrennungswärme besitzt, je höher die Temperat[illegible] war, bei der er dargestellt wurde. Durch 650stündiges Erhitze[illegible] von sehr reinem gewöhnlichem Phosphor auf 265° erhielten die ge[illegible] nannten Autoren eine prächtig rot gefärbte Masse von glasartige[illegible] Bruch und dem spezifischen Gewichte 2.148; es ist dies offenb[illegible] derselbe amorphe Körper, der sich bei meinem Versuche aus de[illegible] sublimierten Phosphor gebildet hatte; auch haben dieselben den rote[illegible] Phosphor durch Erhitzen des gewöhnlichen auf 580° in deutliche[illegible] rubinroten Krystallen erhalten, die ein spezifisches Gewicht von 2.3[illegible] zeigten. Bezüglich der weiteren Einzelheiten mufs ich auf di[illegible] citierte Abhandlung verweisen.

München, Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1893.

[1] *Compt. rend.* 78, 748.

ue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl.

Von

OTTO PETTERSSON und AUGUST SMETT.

it 5 Figuren. Nach *Jernkontorets Ann.* 1892, 1—24, im Auszuge mitgeteilt

von L. F. NILSON.

Vom Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Eisenarten entweicht bekanntlich Teil in Form flüchtiger Wasserstoffverbindungen, wenn man das Eisen entweder verdünnten Säuren, oder auch in anderen zu dem Zwecke in Anwendung rachten Lösungsmitteln, wie $CuSO_4$, $CuCl_2$, $HgCl_2$ etc., ja sogar mittelst freien ls, in Lösung bringt. Ähnlich verhält es sich nach den Verfassern auch beim hitzen in trockenem Chlorwasserstoffgas. Auf die Oxydierbarkeit des Kohlenffes durch Chromsäure gründete ULLGREN sein bekanntes Verfahren zur quantiiven Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen mittelst Kaliumbichromat und hwefelsäure. Kohlenwasserstoffverbindungen entweichen indessen auch bei genwart eines so eminenten Oxydationsmittels unverbrannt, und erst durch ENSTRÖMS Modifikation der Methode (*Jerkont. Ann.* 1884. 385) wurde die timmung einwandfrei, indem er die entstehenden gasförmigen Produkte über endes Kupferoxyd, oder gemischt mit Luft durch ein enges, stark glühendes inröhrchen leitete, und die gebildete Gesamtkohlensäure dann absorbierte und ichtsanalytisch bestimmte. Auch durch Verbrennen des Eisens in einem kenen Sauerstoffstrom läfst sich, wie ADOLF TAMM (*Jerkont. Ann.* 1874. 157) igt hat, eine ebenso exakte Bestimmung des darin vorhandenen Kohlenstoffes Kohlensäure gewichtsanalytisch erzielen.

Die Verfasser haben sich seit längerer Zeit mit der Ausarbeitung eines n, auf trockenem Wege stattfindenden Aufschliefsungsverfahren für kohlenstoffges Eisen beschäftigt. Nach mehreren vergeblichen Versuchen mit schmellem Natriumpyro- und -metaphosphat oder Borax gelang es ihnen endlich, im umpyrosulfat ein geeignetes Aufschliefsungsmittel zu finden. Bei der Temperatur, welcher das aus reinstem, käuflichem Kaliumbisulfat gewonnene Präparat ruhig milzt, ohne Gasblasen weiter abzugeben, löst sich Eisen als Blech-, Hobel- Feilspäne sehr rasch und vollständig auf, indem die schmelzende Flüssigkeit kelrot wird. Dabei entwickeln sich aufser Kohlensäure- und Schwefligsäureydrid minimale Mengen von Kohlenwasserstoffverbindungen, die also auch r, der recht hohen Temperatur ungeachtet, unzersetzt entweichen. Die stattdenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$2Fe + 12KHSO_4 = Fe_2 3SO_4 + 6K_2SO_4 + 6H_2O + 3SO_2,$$
$$C + 4KHSO_4 = 2K_2SO_4 + 2H_2O + CO_2 + 2SO_2.$$

Bei diesem Schmelzprozesse werden also aus 1 mg Fe 1.714 mg SO_2 und aus 1 gm C einerseits 10.66 g SO_2, andererseits 3.66 mg CO_2 generiert. Die Aufgabe der Verfasser war es nun, die Kohlensäure bei Anwesenheit der gleichzeitig in so reichlichen Mengen entwickelten SO_2 mit der Genauigkeit zu bestimmen, daſs die Methode mit den früher bekannten wetteifern konnte, d. h. der prozentische Kohlenstoffgehalt muſs wenigstens auf eine Einheit in der zweiten Dezimale genau bestimmt werden können. Diese Aufgabe ist nun von den Verfassern in der Weise gelöst, daſs die SO_2 mittelst fester Chromsäure, die CO_2 dann in Baryumhydratlösung absorbiert, das Baryumkarbonat zersetzt und die dabei in Freiheit gesetzte CO_2 volumetrisch bestimmt wird. Die dazu benutzten Apparate sind in Figg. 1–5 skizziert.

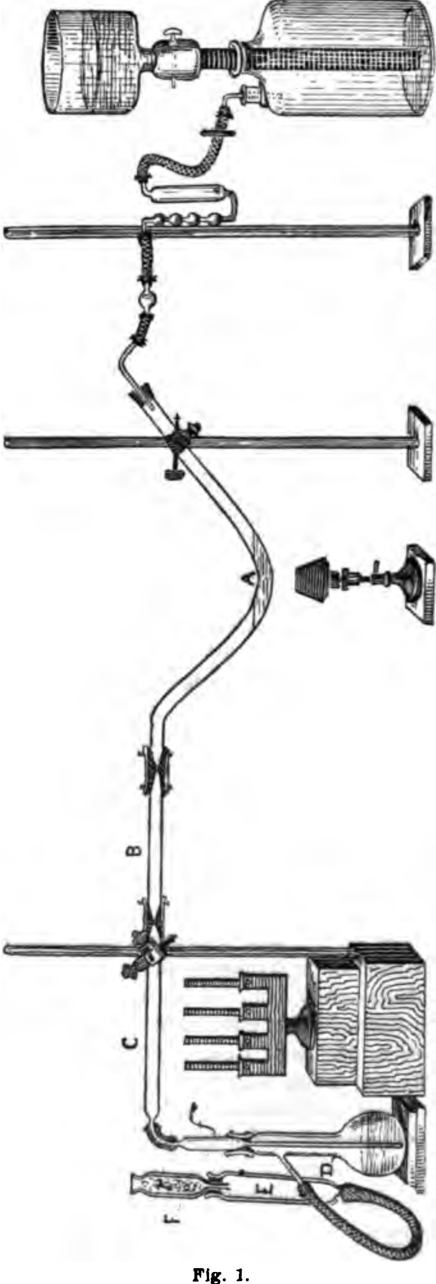


Fig. 1.

Die Aufschlieſsung des Eisens wird in dem schwach gebogenen Rohre A von schwer schmelzbarem Glas und 15 mm innerem Durchmesser vorgenommen. Man wendet 35 g Pyrosulfat auf 0.5 g Eisen an, schmilzt das Salz im Rohre einige Zeit, wobei die an demselben und an den Glaswänden anhaftenden organischen Staubpartikelchen gänzlich zersetzt werden, während ein durchaus CO_2-freier Luftstrom durch das Rohr streicht, läſst dann die Schmelze erkalten und die Luft fortwährend in groſsen Blasen durch dieselbe gehen, um einen Luftkanal im Salze zu bilden; die dazu nötigen Apparate — Gasometer mit natronhaltigem Wasser und zwei Röhrchen mit Barytwasser und Baumwollestopfen — werden, wie die Fig. 1 zeigt, vor dem Schmelzrohr angebracht.

Nachdem das Pyrosulfat wieder kalt ist, wird das Eisenblech ohne weiteres in das Schmelzrohr eingeführt; Eisenspäne müssen dagegen in einer Platinhülle eingewogen und

selben ins Rohr eingeworfen werden. Dann füllt man den Apparat mit äurefreier Luft und bringt hierauf das Pyrosulfat zum Schmelzen. Die ıuflösen des Eisens gebildeten Gase gehen mit dem Luftstrom fort, ı zunächst in dem Rohre B mit Chromsäurekrystallen in Berührung, die ırs, wenn man sie etwas feucht anwendete, SO_2 äufserst begierig absor- gelangen dann in das Rohr C, wo eine zwischen Asbestpfropfen an- .te CuO-Schicht von Anfang an bei mäfsiger Hitze mittelst eines Flach- 's stets glühend erhalten wird, teils um den beim Schmelzprozesse rten Kohlenwasserstoff zu verbrennen, teils um etwa mitgerissene Anhydride ıwefelsäure, oder der schwefligen Säure zu binden.

obald man nach dem vorläufigen Schmelzen des Pyrosulfats den Brenner ı weggenommen hat, fängt man an, das Absorptionsmittel für die Kohlen- m Kolben D zu bereiten. Dieser Kolben, welcher sich durch einfaches ıen des Halses eines gewöhnlichen Fraktionierkolbens anfertigen läfst :ht mehr als 100 cbm fassen darf, wird zunächst zur Hälfte mit kochendem, Tropfen Salzsäure enthaltendem Wasser (alles zum Versuche zu ver- .de Wasser ist ebenfalls mit etwas Salzsäure versetzt) gefüllt, das im ın Sieden (Fig. 2) erhalten wird, um die Luft aus dem Kolben und dem oir E durch Wasserdampf h zu verdrängen. Dann löst ı einem Kölbchen 5—6 g ıhydratkrystalle in etwa 30 cc lem Wasser, filtriert die $BaCO_3$ etwas trübe Flüssig- rch den Trichter T in den , in welchem man auf diese immer eine vollkommen 3arytlösung erhält. Hierauf man den Trichter, ohne aschen, weg, fügt das tungsrohr" F in den Kolben- n, nimmt den Brenner fort, ɜin mit Baumwolle und festem ıhydrat gefülltes Schutzrohr :hzeitig in das Reservoir E rbindet den Kolben mittelst hukligatur mit dem Rohre C hst schnell, schnürt mit

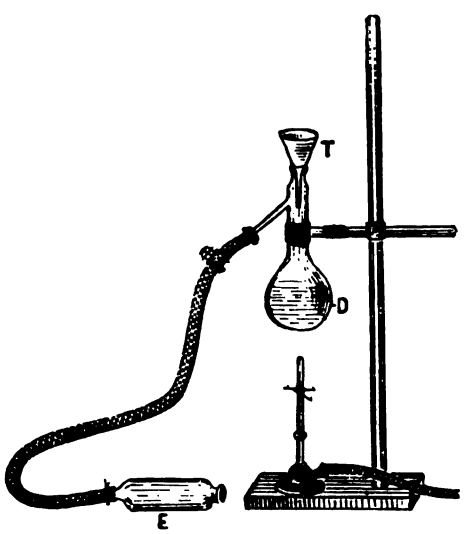


Fig. 2.

draht die Verbindungen (ebenso wie die übrigen) luftdicht zu, sieht nach, ler Luftstrom gleichmäfsig durch den Apparat geht, und schreitet endlich, :hon gesagt, zur Aufschliefsung des Eisens. Ein Blech von 0.5 g löst chon im Verlauf von 7 Minuten unter lebhafter, gleichmäfsiger Gas- kelung, die nach beendeter Reaktion augenblicklich nachläfst. Man läfst ıftstrom noch 10 Minuten, nach Verschwinden des letzten Eisenpartikelchens, pparat durchstreichen, um auch die letzte Spur generierter Kohlensäure in Barytlösung überzuführen und sicher zu absorbieren.

Wie bekannt, hat Professor Pettersson zur volumetrischen Bestimmung ɔhlensäure einen besonderen Apparat konstruiert, der die höchsten Ansprüche

auf Genauigkeit der Resultate erfüllt. Es ist dann ganz selbstverständlich, dafs er zur Bestimmung der Kohlensäure im fraglichen Falle weder die gewichtsanalytische, noch die titrimetische Methode, sondern den erwähnten Apparat in Anspruch genommen hat. Um den Absorptionskolben D mit demselben zu verbinden, sind noch folgende Operationen nötig. Nach vollendeter Kohlensäureabsorption löst man den Kolben D vom Rohre C ab, spült das Rohr F mit siedendem Wasser aus und nimmt es dann weg. Um sich zu überzeugen, dafs keine SO_2 in die Barytlösung mit dem Luftstrom mitgerissen ist, fügt man ein paar Tröpfchen Permanganatlösung hinzu und schwenkt um; färbt sich die Flüssigkeit violett, so kann man sicher sein, dafs hier nur CO_2 absorbiert ist. Man füllt den Kolben dann bis zum engen Seitenrohr mit ausgekochtem, destilliertem Wasser, legt den sogenannten Wasserstoffentwickler — einen einige Centimeter langen, in einem kapillären Glasröhrchen eingesteckten Eisendraht, der den Zweck hat, beim Kochen der Flüssigkeit jedes Stofsen derselben zu verhindern — in den Kolben hinein, giefst 10 cbm Salzsäure in das Reservoir E, verbindet den Kolben D mit Pettersons Kohlensäurebestimmungsapparat und führt die Bestimmung nach seiner (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1402 [1890]) Vorschrift aus.

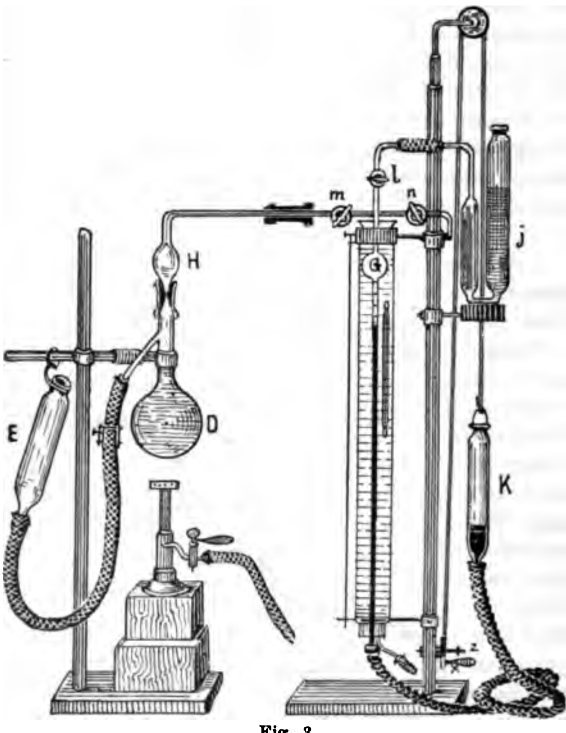


Fig. 3.

Von der auf diesem Wege gefundenen Kohlensäurequantität hat man nur eine geringe Menge abzuziehen, welche die angewandten Reagentien, besonders die Salzsäure, absorbiert enthalten. Die Gröfse der anzubringenden Korrektion wird ein für allemal dadurch bestimmt, dafs man einige Versuche im Apparate ohne Anwendung von Eisen ausführt. Von ihren derartigen Experimenten erwähnen die Verfasser 4, welche 0.246 — 0.249, im Mittel 0.248 cc CO_2, bei 760 mm und 0° C. ergaben. Die anzubringende Korrektion entspricht also einer ganz konstanten Menge = — 0.248 cc. Von dieser Gröfse hat natürlich jeder Chemiker, der die Methode anwendet, sich selbst zu überzeugen.

Bei dem beschriebenen Verfahren entspricht 0.10 cbm CO_2 0.01 % Kohlenstoff in der untersuchten Eisenprobe. Daraus ist ersichtlich, dafs die kleine

Variation des Kohlensäuregehaltes in den Reagentien keinen Einflufs auf die Genauigkeit der Bestimmung ausüben kann.

Die Verfasser teilen die Resultate ihrer Kohlenstoffbestimmungen in einigen Normaleisen mit, welche sie aus den Sammlungen der Stockholmer Bergakademie durch Prof. Åkerman erhielten und die von der Firma Müller, Metcalf & Parkins, Pittsburg Pa., U. S. A., herrühren. Die 4 Proben enthielten folgende Kohlenstoffquantitäten in 100 Teilen:

	1	2	3	4
1	1.421	0.817	0.447	0.163
2	1.419	0.810	0.451	0.169
3	1.458	0.817	0.455	0.175
4	1.432	0.813	0.451	0.164
5	1.417	—	0.442	0.169
6	1.431	—	0.444	—
Mittel	1.430	0.814	0.448	0.168

Analysiert man dagegen nach der hier angegebenen Methode graphithaltige Eisenproben, so bleibt ein unangegriffener Rest von feinen glänzenden Graphitblättchen übrig, der auf der Schmelze schwimmt und sich nach deren Auflösung in Salzsäure abfiltrieren läfst und durch ein Platinfilter mit Asbesteinlage (Figg. 4—5) aufgenommen werden kann. Die Verfasser wogen das Filter einerseits mit dem Graphit, andererseits nach dessen Verbrennung in einem mit nitrösen Gasen (Fig. 5) beladenen Luftstrom und erfuhren somit das Gewicht des abgeschiedenen Graphits, wie dieses von ihnen schon in *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1401 (1890) angegeben wurde.

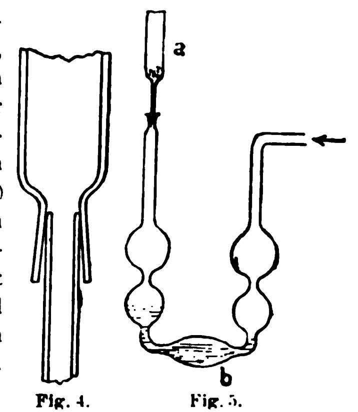


Fig. 4. Fig. 5.

Nilson.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über den Verbrennungspunkt, von A. MITSCHERLICH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 160—164.)

Aus sehr zahlreichen, teilweise schon weit zurückliegenden Versuchen über den Verbrennungspunkt (Entzündungspunkt) des Knallgases ergiebt sich, dafs derselbe im Mittel bei 674° C. liegt. Der Entzündungspunkt des Wasserstoffes mit Sauerstoff in beliebigen Gemengen ist ferner bei Anwendung beliebig geformter Gefäfse unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten, wenn dieselben nur rein sind, unabhängig von Lichtwirkungen, von langen Wärmewirkungen unter dem Verbrennungspunkt und von der Bewegung der Gasarten.

Moraht.

Über den Verbrennungspunkt III, von A. MITSCHERLICH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 399—403.)

Zahlreiche Versuche über den Entzündungspunkt des Knallgases bei vermindertem Druck ergaben, dafs derselbe proportional mit der Abnahme des Druckes fällt. Wegen grofser experimenteller Schwierigkeiten liefs sich der Einflufs gesteigerten Druckes nicht mit gleicher Genauigkeit bestimmen, doch ist es unzweifelhaft, dafs die komprimierten Gasarten einen höheren Entzündungspunkt haben, wie die nichtkomprimierten. *Moraht.*

Über die Explosionstemperaturen von Gasgemischen, von VIKTOR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 428—429.)

Verfasser hofft, die Abweichungen zwischen MITSCHERLICHS und seinen Resultaten noch aufklären zu können. Er macht auf das eigentümliche Verhalten des Chlorknallgases aufmerksam: von zwei genau gleich hergestellten Proben explodiert bei derselben Temperatur bisweilen die eine, die andere nicht. Am häufigsten geschieht die Entzündung zwischen 270—430°, oft auch schon bei 193°, bisweilen sogar bei 182°. Äufserst empfindlich ist Chlorknallgas gegen Belichtung; sogar das Abendlicht nach dem Sinken der Sonne unter den Horizont vermag es zu entzünden. *Moraht.*

Über die Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen, von ST. J. THUGUTT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 583—589.)

Die zahlreich beobachteten Abweichungen von dem VAN 'T HOFF-ARRHENIUSschen Gesetz finden ihre Erklärung in der Annahme einer hydrolytischen Dissoziation in verdünnten Lösungen neben der elektrolytischen. Da letztere von der Temperatur unabhängig ist, läfst sich der Grad der hydrolytischen Dissoziation neben der elektrolytischen thermochemisch messen. Die Abweichungen in stark konzentrierten Lösungen lassen sich durch Annahme der Existenz von Hydraten in denselben leicht erklären. *Moraht.*

Das HALLsche Phänomen in Eisen, Kobalt und Nickel, von A. KUNDT. (*Sitzungsber. d. kgl. Preuss. Akad. d Wissensch.* [1893], 65–77.)

Verfasser untersucht den HALLschen Effekt für ganz dünne galvanisch niedergeschlagene Platten von Eisen, Kobalt und Nickel und findet, dafs „bei einem gegebenen primären Strom die HALL-Effekte bei Änderung der Stärke des Magnetfeldes den Drehungen der Polarisationsebene in diesen Metallen und damit, da diese der Magnetisierung der Platten proportional sind, auch letzterer selbst proportional bleiben."

Versuche mit Wismut führten zu anderen Resultaten, als die von früheren Beobachtern erhaltenen. Es konnte nur ein sehr geringer HALL-Effekt konstatiert werden, und scheint hier ein wesentlicher Unterschied zwischen den galvanisch niedergeschlagenen und gegossenen Metallplatten vorzuliegen, worüber noch weitere Versuche anzustellen sind. *Rosenheim.*

Über die Zirkularpolarisation des Quarzes bei niedrigen Temperaturen, von CH. SORET und CH. EUG. GUYE. (*Arch. d. sc. phys. et nat.* [*Genève*] **29**, 242—255), [1893]. *Rich. Jos. Meyer.*

Über das Linienspektrum des elementaren Kohlenstoffes im Induktionsfunken und über das ultraviolette Funkenspektrum nasser und trockener Holzkohle, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*K. Akademie, Wien* [1893], 3.)

Dasselbe erweist sich mit dem von ANGSTRÖM und THALEN bestimmten Linienspektrum der Kohle wesentlich übereinstimmend. Die günstigste Bedingung für die BUNSENsche spektralanalytische Methode (mit imprägnierten Kohlenspitzen) ist, mit nassen Kohlenelektroden und starken Flaschenfunken in einer H-Atmosphäre zu arbeiten. *Hofmann.*

Über das Emissionsspektrum des elementaren Siliciums und den spektrographischen Nachweis dieses Elementes, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*K. Akademie, Wien,* [1893] 1.)

Die Verfasser konstatierten 42 im Ultraviolett gelegene Linien. Man erhält dieses Linienspektrum auch beim Durchschlagen des Flaschenfunkens durch den Dampf von Chlorsilicium, ferner im kräftigen Flaschenfunken bei Anwendung von Kohlenelektroden, welche mit wässeriger Kieselflufssäure getränkt sind. *Hofmann.*

Über das Molekulargewicht und das Refraktionsvermögen des Wasserstoffsuperoxydes, von G. CARRARA. (*Gazz. chim.* **10, 341** [1892].)

Die leichte Zersetzlichkeit des Wasserstoffsuperoxydes machte es unmöglich, auf dem Wege der Dampfdichte das Molekulargewicht zu bestimmen. Als beste Methode zur Ermittelung des Molekulargewichtes hält Verfasser die auch von G. TAMMANN (*Zeitschr. physik. Chem.* **4**, 441) zu diesem Zwecke angewendete kryoskopische. TAMMANN kam mit Hülfe dieser Methode zur Formel H_4O_4. Verfasser führte eine grofse Reihe von Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung mit dem BECKMANNschen Apparat aus und gelangt zu der Formel H_2O_2. Da polymere Verbindungen gewöhnlich eine Refraktionskraft haben, welche im gleichen Verhältnis zu der Zunahme der molekularen Kondensation steigt, so wollte Verfasser die Richtigkeit der Formel durch Untersuchung der Refraktionsfähigkeit prüfen und fand, dafs Wasserstoffsuperoxyd sich optisch in der That verhält wie die Summe von Wasser und Sauerstoff. *Sertorius.*

Über den Einfluſs der elektrolytischen Dissoziation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässeriger Lösung, von ANGELO ANGELI und GIOVANNI BOERIS. (*Gazz. chim.* **10**, 349 [1892].)

Die Verfasser treten für die Ansicht ein, daſs das Verhalten des NH_4NO_2, in verdünnter Lösung sich leicht ohne Zersetzung erwärmen zu lassen, während konzentrierte Lösungen rasch in H_2O und N zerfallen, so zu erklären sei, daſs die Zersetzung in wässeriger Lösung durch elektrolytische Dissoziation gehindert werde. Nach NERNST, NOYES u. a. (*Zeitschr. physik. Chem.* **4**, 372; **6**, 241; **9**, 603) bewirkt Zusatz eines anderen Nitrites oder eines NH_4-Salzes zu NH_4NO_2 Verminderung der Dissoziation. Die Konzentration einer Lösung muſs also durch solchen Zusatz erhöht, folglich die Menge des entwickelten N gesteigert werden. Die bislang angestellten Versuche sprechen für die Richtigkeit der gemachten Annahme. *Sertorius.*

Über das kryoskopische Verhalten wässeriger Lösungen des violetten und des grünen Chromchlorids, von G. MARCHETTI. (*Gazz. chim.* **10**, 375 [1892].)

Veranlaſst durch eine von SPERANSKY der Russ. Chem. Gesellsch. überreichte Mitteilung „über elektrische Leitungsvermögen und den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen einiger Fluoride“ (März 1892), in welcher auch das violette und grüne Chromfluorid behandelt werden, veröffentlicht Verfasser die Resultate von Gefrierpunktsbestimmungen dieser Salze, welche zeigen, daſs die beiden auch in dieser Beziehung sich wesentlich verschieden verhalten. *Sertorius.*

Über die Siedepunktsmethode von BECKMANN zur Molekulargewichtsbestimmung, von GIULIO BARONI. (*Gazz. chim.* **11**, 263 [1893].)

Verfasser prüfte die BECKMANNsche Methode durch eine gröſsere Reihe von Bestimmungen, deren bisherige Resultate er mitteilt. Von groſsem Einfluſs fand Verfasser die während der Dauer der Operationen eintretenden Barometerschwankungen, welche oft beträchtliche Abweichungen bedingen, so daſs eine genaue Berücksichtigung derselben und entsprechende Korrektur des Siedepunktes unerläſslich scheinen. Weiter machte er die Beobachtung, daſs alle von ihm untersuchten Substanzen (Borsäure, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Natriumchlorid, Baryumchlorid) bei Steigerung der Konzentration ein geringeres Molekulargewicht ergaben. Einige (KCl, KBr) zeigten bei sehr geringen Konzentrationen vor der Erhöhung des Molekulargewichtes eine Erniedrigung, bei höherer Konzentration jedoch verhielten sie sich wie die übrigen. *Sertorius.*

Zur Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen, von HARRY C. JONES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 547—553.)

Zahlreiche, mit sehr verdünnten NaCl-, KCl- und NH_4Cl-Lösungen ausgeführte Gefrierpunktsbestimmungen bestätigen völlig die Theorie der Lösungsdissoziation und stehen im Widerspruch mit PICKERINGS Resultaten. Verfasser hält letztere Arbeiten für fehlerhaft. *Moraht.*

Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen, von E. H. LOOMIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 797—801.)

Um den Einfluſs der Temperatur der äuſseren Umgebung bei Gefrierpunktsbestimmungen verdünnter Lösungen, sowie der Wärmeentwickelung durch Umrühren auszuschlieſsen, schlägt Verfasser ein ziemlich kompliziertes, jedoch exaktes Verfahren vor, dessen Einzelheiten im Original zu ersehen sind. *Moraht.*

Anorganische Chemie.

Über die Zerlegung des Wassers, von M. Rosenfeld. (*Zeitschr. physik.-chem. Unterricht* **6**, 137—138.)

Ein Verbrennungsrohr, 12—15 cm lang und 14 mm weit, wird mit Eisenpulver (ferrum alcoholisatum) versehen und aus einem Glaskolben Wasserdampf darüber geleitet. Zur Heizung der Röhre genügt eine einzige Flamme.

Hofmann.

Spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks, von C. Ludeking und J. E. Starr. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **45**, 200—202.)

Sechs Versuche ergaben als spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks (spez. Gew. 0.656) im Mittel den Wert 0.8857. *Moraht.*

Studien über das Hydrazin, von Th. Curtius. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 403—410.)

Curtius hat mit seinen Schülern die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf zahlreiche organische Körper studiert und viele primäre Säurehydrazine $R.CONHNH_2$, sowie sekundäre symmetrische Acidylhydrazine $R.CONH.NHCO.R$ dargestellt und untersucht. Im Anschlufs daran wurde versucht, das freie Diamid N_2H_4 darzustellen; ist das auch noch nicht gelungen, so haben Verfasser und Schrader doch eine Reihe von Doppelsalzen dargestellt, und zwar von Metallsulfaten mit Hydrazinsulfat von der allgemeinen Zusammensetzung

$$(N_2H_4)_2 H_2SO_4, R''SO_4,$$

sowie von Metallchloriden mit Hydrazinchlorid von der allgemeinen Formel

$$N_2H_4.HCl.RCl.$$

Dargestellt und analysiert wurden die Doppelsulfate von Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Cd — sie sind wasserfrei und schwer löslich; ferner die Chloride von Hg, Cd, Zn, Fe und Sn — sie sind in Wasser und Alkohol löslich und teilweise wasserhaltig. Das Hydrazin ist eine einsäurige Basis; sein Nitrat ist sehr beständig. Die Darstellung der Verbindung N_2OH aus demselben nach der Gleichung $N_2H_4NO_3H = 2H_2O + N_2.OH$ gelang noch nicht. *Moraht.*

Über das Amid und Imid der Schwefelsäure, von Wilhelm Traube. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 607—613.)

Durch Sättigen von Sulfurylchlorid (mit dem 15—20fachen Volum Chloroform verdünnt) unter Abkühlen mit Ammoniak, Lösen des Niederschlages in Wasser, ansäuren mit HNO_3, Fällen mit $AgNO_3$, Neutralisieren des Filtrats und abermaliges Fällen mit $AgNO_3$, Versetzen des Filtrats mit $AgNO_3$ und Alkali in der Wärme entsteht ein weifser amorpher Niederschlag. Derselbe wird mit der dem vorhandenen Silber gerade entsprechenden Salzsäuremenge versetzt, die Lösung mit NH_3 neutralisiert, mit $AgNO_3$ versetzt, das Filtrat mit NH_3 gefällt und der abgewaschene Niederschlag, wie vorher, mit HCl zersetzt. Das im Vacuum bei höchstens 40° eingeengte Filtrat liefert grofse farblose Krystalle von $SO_2(NH_2)_2$. Dieses Sulfamid ist sehr leicht in Wasser löslich, nicht in absolutem Alkohol, Äther und organischen Substanzen; es erweicht bei 75° und schmilzt bei 81°. In der Hitze ist es unbeständig; die wässerige Lösung reagirt neutral. $AgNO_3$ fällt langsam $SO_2(NHAg)_2$ als amorphen, feucht alkalischen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein weifses leichtes, wenig lichtempfindliches Pulver bildet, löslich in HNO_3 und NH_4NO_3, bei 200° zersetzlich. $Hg(NO_3)_2$ fällt eine Verbindung von Sulfamid mit Quecksilberoxyd von wechselnder Zusammensetzung je

nach der Konzentration der Lösungen, unlöslich in Wasser und verdünnter HNO_3, löslich in konzentrierter HNO_3, HCl und verdünnter H_2SO_4; $HgCl_2$ fällt nicht. Bleiessig fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen eine Bleiverbindung.

Durch längeres Erhitzen auf 200—210° geht das Sulfamid in Sulfimid über: $SO_2(NH_2)_2 = NH_3 + SO_2NH$, doch ist das Produkt nicht rein. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Silbersalzes läfst sich dasselbe rein erhalten; doch konnte aus ihm nach Zersetzen mit der berechneten Menge HCl das Sulfimid nicht krystallisiert erhalten werden. Folgende Salze wurden dargestellt: SO_2NK, nicht leicht löslich in Wasser zu neutraler, sehr beständiger Lösung, beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzlich; SO_2NNa, leicht löslich, beständig, durch Hitze zersetzlich; SO_2NNH_4, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, nicht durch Umkrystallisieren, aber teilweise durch rasches Erhitzen in das isomere Sulfamid übergehend; $(SO_2N)_2Ca$, leicht löslich; $(SO_2N)_2Ba + 2H_2O$, leicht löslich, durch Hitze zersetzlich, bildet ein schwer lösliches Silberdoppelsalz; $(SO_2N)_2Pb$, lange Nadeln; $(SO_2N)_2Cu$, amorphes grünes Pulver. *Moraht.*

Über die Bildung und eine neue Darstellungsmethode von Stickoxydul, von WATSON SMITH. (*Journ. soc. chem. ind.* **11** [1892], 867—869).

Zusammenstellung der bereits bekannten Bildungsweisen von Stickoxydul. Verfasser erhält gute Ausbeuten beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Nitraten mit Ammonsalzen infolge der reduzierenden Wirkung des Ammoniaks. Die Bildung vollzieht sich nach der Gleichung: $2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 4H_2O + 2N_2O$. Ebensogute Resultate werden beim Glühen von Bleinitrat mit Ammoniumsulfat erzielt, geringere Ausbeuten gaben Baryumnitrat mit Ammoniumsulfat und Natriumnitrat mit Ammoniumphosphat. *Rosenheim.*

Weitere Bemerkungen über die Bildung von Stickoxydul, von WATSON SMITH. (*Journ. soc. chem. ind.* **12** [1893], 10—11.)

Verfasser untersucht die Reaktion zwischen Natriumnitrat und Ammoniumsulfat (vergl. vor. Referat) und findet, dafs dieselbe in fünf Phasen verläuft.

1. $(NH_4)_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NH_3$. — 2. $NH_4HSO_4 + NaNO_3 = NH_4NaSO_4 + HNO_3$. — 3. $NH_4NaSO_4 = NH_3 + NaHSO_4$. — 4. $NaHSO_4 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + HNO_3$. — 5. $NH_3 + HNO_3 = N_2O + 2H_2O$ (über 230°). *Rosenheim.*

Über Graphit und Graphitit, von W. LUZI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 890—895.) Vergl. *Diese Zeitschr.* **1**, 254 R., **1**, 385 R.

Die zwei Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Graphitit unterscheiden sich nicht nur durch die „Salpetersäure-Reaktion des Graphites", sondern auch durch ihre Oxydationsprodukte. Die Graphite (festgestellt an Proben aus Ceylon, Norwegen und Kanada) liefern bei wiederholter Oxydation mit chlorsaurem Kali und rauchender Salpetersäure ein Graphitoxyd, das völlig lichtdurchlässige, dünntafelige Krystalle mit Spaltungsrichtungen bildet und sich beim Erhitzen unter Rücklassung eines äufserst aufgeblähten, lockeren, aus feinsten Fädchen bestehenden Rückstandes (Pyrographitoxyd) zersetzt. Die Graphitite dagegen liefern, auf gleiche Weise oxydiert (festgestellt an Proben aus dem Fichtelgebirge, Sibirien und Grönland), als Produkt ein Pulver, dessen Partikeln keinerlei Krystallformen und keine Spaltrisse aufweisen, sondern ganz unregelmäfsig gestaltet sind. Dieses Graphititoxyd zersetzt sich beim Erhitzen unter Rücklassung eines nicht im geringsten aufgeblähten, nicht aus feinsten Fädchen bestehenden, sondern ein staubiges Pulver bildenden Rückstandes (Pyrographititoxyd). *Moraht.*

Über die Darstellung einer sich stark aufblähenden Art von Graphit, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **116**, 608—611.)

LUZI hat die verschiedenen Graphite in zwei große Klassen geteilt: in solche, welche sich bei der Behandlung mit Salpetersäure aufblähen (Graphite), und solche, welche sich dabei indifferent verhalten (Graphitite). Vergl. auch das voraufgehende Referat, sowie *Diese Zeitschr.* **1**, 254 R. und **1**, 385 R. Ein Gemisch beider Arten wird nach MOISSAN erhalten, wenn man geschmolzenes Gufseisen im Wasser rasch abkühlt. Für die Darstellung des sich aufblähenden Graphits wird im elektrischen Ofen geschmolzenes Platin mit Kohlenstoff gesättigt und nach dem Erkalten das Metall mit Königswasser herausgelöst. Der Graphitrückstand besteht aus hexagonalen Blättchen vom spez. Gew. 2.06—2.08; beim Erhitzen bläht er sich stark auf, ähnlich wie Queksilberrhodanid. Schmelzender Salpeter, Chromsäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung, während Jodsäure leicht angreift. Die Analyse ergab etwa 1% Asche, welche aus Platin bestand. Der Graphit hielt keinen Wasserstoff eingeschlossen. Nach Ansicht des Verfassers wird die Erscheinung des Aufblähens durch eine geringe Gasentwickelung verursacht; beim Erhitzen wird nämlich, wie der Versuch zeigte, etwas Kohlensäure abgegeben, welche durch die Oxydation von geringen Mengen leicht angreifbaren, amorphen Kohlenstoffes herrühren dürfte. *Rich. Jos. Meyer.*

Analyse von Diamantasche, von H. MOISSAN. (*Compt rend.* **116**, 458—460).

Verfasser analysierte verschiedene Aschenproben von Diamanten auf mikroskopischem Wege. Sämtliche Aschen enthielten zum gröfseren Teile Eisen, mit Ausnahme einer Varietät von grüner Farbung, welche vollständig eisenfrei war. Aufserdem konnte in allen Proben die Anwesenheit von Silicium, in der Mehrzahl auch Calcium konstatiert werden. *Rich. Jos. Meyer.*

Über einige neue Eigenschaften des Diamanten, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **116**, 460—463.)

Die Verbrennungstemperatur des Diamanten wurde bei verschiedenen Proben wechselnd gefunden; sie schwankt zwischen 760 und 875°. Im allgemeinen liegt sie desto höher, je härter der Diamant ist. Wasserstoff ist bei 1200° ohne Ein wirkung, ebenso Chlorgas und Fluorwasserstoff. Schwefeldampf reagiert zwischen 900 und 1000° unter Bildung von Schwefelkohlenstoff. Natriumdampf wirkt bei 600° nicht ein; geschmolzenes Eisen und Platin nehmen Kohlenstoff auf; Kaliumbisulfat, Alkalisulfate und Calciumsulfat verhalten sich indifferent. Die Einwirkung oxydierender Agentien ist von BERTHELOT, DITTE und DAMOUR schon früher eingehend studiert worden. Geschmolzene Alkalikarbonate bilden leicht Kohlenoxyd und Kohlensäure; durch Prüfung des Gasgemisches liefs sich feststellen, dafs die untersuchte Diamantprobe weder Wasserstoff noch Kohlenwasserstoff enthielt.

Rich. Jos. Meyer.

Die Hydrate der Chlorwasserstoffsäure, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 277—284.)

Spezifische Gewichtsbestimmungen von Chlorwasserstofflösungen wiesen auf die Existenz eines Trihydrats hin; dasselbe liefs sich auch krystallisiert erhalten durch Wasserzusatz zu dem schon von PIFRRE und PUCHOT erhaltenen Dihydrat, bis der Gefrierpunkt auf —27° gesunken war, und Abkühlen auf —80°. Gefrierpunktsbestimmungen von Chlorwasserstofflösungen machen die Existenz eines Hexa-, Okto- und Dekahydrats wahrscheinlich. *Moraht.*

Über die Dissoziation des Chlornatriums, wenn es bei Gegenwart einer porösen Thonzelle erhitzt wird, von DE SANDERVAL. (*Compt. rend.* **116**, 641.)

Erhitzt man eine poröse Thonzelle in einer äufseren Atmosphäre von Chlornatriumdampf und trockener Luft, so füllt sich die Thonzelle mit Chlorgas, während der Chlornatriumdampf nur ganz geringe Mengen freien Chlors enthält. Diese Erscheinung, welche schon früher beobachtet wurde, beruht auf einer chemischen Einwirkung der Kieselsäure des Thons auf das Chlornatrium. Es wird ein Apparat beschrieben, mit Hülfe dessen sich der Vorgang sehr schön verfolgen läfst. *Rich. Jos. Meyer.*

Kalium-Astrakanit, ein neues Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat, von J. K. VAN DER HEIDE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 414.)

Aus wässeriger Lösung von K_2SO_4 und $MgSO_4$ bildet sich bei 100° die Verbindung $MgSO_4.K_2SO_4.4H_2O$ in Tafeln, welche dem als Astrakanit bekannten Natriumdoppelsalz entspricht und deshalb Kalium-Astrakanit genannt werden mag. *Moraht.*

Zum Atomgewicht des Bors, von E. RIMBACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 164—171 und *Mitteil. a. d. Sitzungsber. d. Kgl. Preufs. Akad. d. Wissensch.* [1892] 491—497.)

Da freie Borsäure Methylorange nicht verändert, bestimmte Verfasser den Natrongehalt im ganz reinen Borax durch Titration mit Salzsäure mit Hülfe jenes Indikators und fand als Atomgewicht des Bors B=10.945 (O=16, H=1.0032). *Moraht.*

Über die Einwirkung lufthaltigen Wassers auf Alumininm, von F. MYLIUS und F. ROSE. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 77—82.)

Danach tritt bei der Berührung von Aluminium, Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur stets eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd auf, welche mit der Dauer der Berührung bis zu einem längere Zeit konstanten Maximum anwächst. Die Anwesenheit von Eisen vermindert die Menge des gebildeten Wasserstoffhyperoxydes sehr stark. Schwaches Aluminiumamalgam bildet, mit Wasser geschüttelt, schon nach wenigen Sekunden nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Doch verschwindet das letztere nach einigen Minuten vollständig. *Hofmann.*

Untersuchungen über das Samarium, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* **116**, 611—613.)

Spektroskopische Untersuchung der aus Samariumerde durch Fällung mit Oxalsäure erhaltenen Fraktionen. Vgl. *Compt. rend.* **115**, 575. *Rich. Jos. Meyer.*

Untersuchungen über das Thallium. Neue Bestimmung des Atomgewichts, von CH. LEPIERRE. (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 166—169.)

Das Atomgewicht des Thalliums wurde auf vier verschiedenen Wegen ermittelt: a) durch Elektrolyse von Thalliumoxydulsulfat, b) durch Überführung von Tl_2O_3 in $TlSO_4$ und Elektrolyse der Sulfatlösung, c) durch Überführung von Oxydulsalzen in Tl_2O_3 mittelst der Kalischmelze, d) durch Reduktion von Tl_2O_3 mittelst Wasserstoff. Das Mittel aus 11 Atomgewichtsbestimmungen war 203.62 (nach L. MEYER und SEUBERT: 203.7). *Rich. Jos. Meyer.*

Über Kalium- und Ammoniumtetrachromate, von G. Wyrouboff. (*Bull. soc. chim.* **9** [1893] 153.)

Verfasser nimmt bezüglich der Darstellung obiger Salze die Priorität für sich in Anspruch. Vgl. Schmidt, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2917 und *Bull. soc. franc. de Min.* **4**, 17.

Rich. Jos. Meyer.

Über Permolybdänsäure und die Permolybdate, von E. Péchard. (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28** [1893], 537—565.)

Die meisten Resultate dieser zusammenfassenden Abhandlung sind bereits der Gegenstand früherer Veröffentlichungen des Verfassers gewesen. Zu dem in *dieser Zeitschr.* **2**, 111, 265, 268 Mitgeteilten ist einiges nachzutragen: Nur die sauren Molybdate geben mit Wasserstoffsuperoxyd die gelbe Lösung der Permolybdate; die neutralen Alkalimolybdate, welche alkalisch reagieren, werden zwar durch konzentriertere Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd momentan oxydiert, das gebildete Permolybdat zersetzt sich aber nach kurzer Zeit unter Sauerstoffentwickelung. Die Molybdänbestimmung in den Permolybdaten wurde allgemein in der Weise ausgeführt, daſs man über die zur Rotglut erhitzte Substanz gasförmige Salzsäure leitete, das gebildete Oxychlorid $MoO_3.2HCl$ in Wasser auffing und nach dem Verdampfen der Lösung die zurückbleibende Molybdänsäure wog. Die Molybdänoxyde MoO_2 und Mo_2O_5 gehen mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls in Permolybdänsäure über. Mit verdünnter Salzsäure entwickelt eine Permolybdatlösung Chlor, woraus man schlieſsen darf, daſs in der Permolybdänsäure wirklich eine oxydierte Molybdänsäure (analog der Übermangansäure) vorliegt und nicht eine molekulare Verbindung aus Molybdänsäure und Wasserstoffsuperoxyd, wie z. B. Cammerer angenommen hat. (*Chem.-Zt.* [1891] 957.) Die Arbeit enthält eine ausführliche Beschreibung der freien Säure und ihrer Salze, sowie eine colorimetrische Studie über dieselben. Zum Nachweis für Wasserstoffsuperoxyd eignet sich das von Denigès empfohlene Reagens — eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Alkalimolybdat — bei weitem besser, als das Reagens von Crismer, welcher die Schwefelsäure durch Citronensäure ersetzt.

Rich. Jos. Meyer.

Die Konstitution magnetischer Oxyde, von Stephen H. Emmens. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 583—588.)

Verfasser verwirft für Magnetit die Formel $FeO.Fe_2O_3$ und hält ihn für eine Verbindung vierwertigen Eisens mit zweiwertigem Sauerstoff:

$$\begin{array}{ccc} O & \text{———} & O \\ | & & | \\ Fe = & Fe & = Fe \\ | & & | \\ O & \text{———} & O \end{array} \quad \text{oder polymer:} \quad \left|\begin{array}{ccccccccc} O-Fe-O-O-Fe-O-O-Fe-O \\ \| \qquad\qquad \| \qquad\qquad \| \\ Fe \qquad\qquad Fe \qquad\qquad Fe \\ \| \qquad\qquad \| \qquad\qquad \| \\ O-Fe-O-O-Fe-O-O-Fe-O \end{array}\right| .$$

Emmens erklärt die magnetischen Eigenschaften durch das in den Oxyden enthaltene unoxydierte Eisen.

Moraht.

Über eine Reaktion der Kupferoxydsalze, von E. Lenoble. (*Bull. soc. chim.* **9** [1893], 137—138.)

Versetzt man die Lösung eines Kupferoxydsalzes mit einer Lösung von Quecksilberjodid-Jodkalium, so scheidet sich ein lebhaft roter Niederschlag aus, während Jod in Freiheit gesetzt wird; ersterer ist nicht etwa ein Gemisch von Kupferjodür und Quecksilberjodid, sondern ein Doppelsalz der Zusammensetzung $Cu_2J_2.HgJ_2$: — $2CuSO_4 + 2HJ_2.2KJ = Cu_2J_2.HgJ_2 + 2K_2SO_4 + J_2$. — Die

Zusammensetzung dieses Körpers scheint aber nicht konstant zu sein, sondern mit der Konzentration der Reagentien und wahrscheinlich auch mit der Zusammensetzung des Quecksilberjodidjodkaliums (?) zu wechseln. *Rich. Jos. Meyer.*

Analytische und angewandte Chemie.

Die ersten Anfänge der Lötrohranalyse, von JOHN LANDAUER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 898—908.)

Verfasser giebt eine möglichst durch Schriften und Briefe bewiesene geschichtliche Entwickelung der Lötrohranalyse und tritt gegenüber den Behauptungen von Ross in seinem Buche „*The blow-pipe in Chemistry and Mineralogy*", wonach BERGMANN und BERZELIUS geistigen Diebstahl an ihren Vorgängern (namentlich ANTON und ANDREAS v. SCHWAB, alias SCHWARB, BERZELIUS' Lehrer GAHN u. a.) verübt hätten, nicht nur aufs energischste entgegen, sondern widerlegt auch solche Verunglimpfungen großer Chemiker auf Grund authentischer Citate etc. aufs glänzendste. Zum Schlusse stellt er fest, es sei SCHEELES Verdienst, den Unterschied zwischen Oxydations- und Reduktions-Flamme zuerst erkannt und benutzt zu haben. *Moraht.*

Über eine wenig bekannte Reaktion auf Nitrite und ihre Anwendungen, von CH. M. v. DEVENTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 589—593.)

Die von SCHÄFFER 1851 beschriebene Reaktion, daß eine sehr verdünnte Kaliumnitritlösung mit etwas Ferrocyankalium und Essigsäure eine intensive Gelbfärbung giebt, beruht auf der Oxydation von gelbem zu rotem Blutlaugensalz nach der Gleichung:

$$2K_4FeCy_6 + 2HNO_2 + 2C_2H_4O_2 = K_6Fe_2Cy_{12} + 2KC_2H_3O_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Da die Reaktion auch in der Kälte glatt verläuft, eignet sie sich zur Darstellung reinen Stickoxyds, sowie, da Nitrate ohne Einfluß sind, vortrefflich zum qualitativen Nachweis von Nitriten neben Nitraten. Die Reaktion gestattet auch durch Messen des gebildeten Stickoxydes unter Anwendung einer geeigneten Korrektion für die Löslichkeit dieses Gases (5 Volumprozente) beim Arbeiten mit nicht zu verdünnten Lösungen eine bequeme quantitative Bestimmung von Nitriten. *Moraht.*

Über die Anwendung der SCHÄFFERschen Nitritreaktion auf die Untersuchung des Trinkwassers, von CH. M. VAN DEVENTER u. B. H. JÜRGENS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 932—939.)

Verfasser erhalten bei ihren Versuchen zur Prüfung des Trinkwassers gleich gute oder bessere Resultate mit der SCHÄFFERschen Reaktion, als mit der Jodkalistärkereaktion. Auch giebt sie in geringerem Grade Anlaß zu falscher Beurteilung der Erscheinungen, da sie weit weniger beeinflußt wird von Wasserstoffsuperoxyd, sowie von gelöster und atmosphärischer Luft, endlich auch von organischen Substanzen. Zu empfehlen ist das Arbeiten mit großen Mengen Wasser bei sorgfältiger Luftabsperrung; Kontrollversuche mit reinem Wasser sind nie zu unterlassen. *Moraht.*

Berichtigung zur Mitteilung über die gasometrische Bestimmung von Nitriten mittelst der SCHÄFFERschen Reaktion, von CH. M. VAN DEVENTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 958.)

Infolge eines später bemerkten Fehlers an einer der benutzten Pipetten ist die früher (siehe oben) angegebene Korrektion für die Löslichkeit des Stickoxyds

n 5 Volumprozenten unrichtig; dieselbe mufs zu drei Prozent der Flüssigkeitsenge angenommen werden. *Moraht.*

HÜRMANNS Reaktionen, von WATSON SMITH. (*Journ. soc. chem. ind.* **11** [1892] (869—771.)

Verfasser sucht die Beobachtungen SCHÜRMANNS (siehe *Lieb. Ann.* **249**, 326—350) er die Verwandtschaft der Schwermetalle zu Schwefel für analytische und chnische Zwecke zu verwerten. Er zersetzt Bleiglanz durch eine Lösung von upferacetat im Druckrohr bei 130° und studiert die Einwirkung von Kupferlfat auf CoS, NiS, MnS, As_2S_3 von $PbCl_2$ auf As_2S_3, von $CuCl_2$ auf Sb_2S_3 von Cl_2 auf As_2S_3 und von $SbCl_3$ auf As_2S_3. Endlich giebt Verfasser noch einige ermochemische Notizen zu SCHÜRMANNS Beobachtungen. *Rosenheim.*

Inzelheiten über die Wechselwirkung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, von F. A. GOOCH und E. W. DANNER. (*Amer. J. Science (Sill.)* [3] **44**, 301—310.)

Beim Vermischen von Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure tritt ilweise Reduktion des ersteren ein, deren Grad mit der Stärke der Säure, der emperatur und der Einwirkungsdauer wächst. Bei Gegenwart von weniger als) % Säure (1:1) wird zunächst Sauerstoff in Freiheit gesetzt; später bildet sich n Niederschlag von höheren Oxyden des Mangans, oder letzteres bleibt als langanisulfat in Lösung. — Die BRAUNERschen Titrationsmethoden von telluriger äure in alkalischer und saurer Lösung besitzen gleiche Genauigkeit.

Moraht.

orax als Grundlage der Alkalimetrie, von E. RIMBACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 171.)

Infolge der genauen Resultate in vorstehender Arbeit schlägt Verfasser vor, r Gehaltsbestimmung titrierter Säuren krystallisierten Borax anstatt kohlensauren trons zu verwenden; dadurch vermeidet man etwaige Fehler durch zu starkes ldung von Na_2O), oder zu schwaches (unvollständige Zersetzung) Glühen des arbonats. *Moraht.*

merkung über Normal-Boraxlösung, von THEOD. SALZER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 430.)

Verfasser bringt in Erinnerung, dafs er schon 1856/57 in einem Schreiben MOHR Borax als Grundlage der Alkalimetrie empfahl (MOHR, *Lehrbuch der iermethode* 2. Aufl.). Den Vorzug von Methylorange vor Lackmus als Indikator nnt er an. *Moraht.*

stellungsmethode von Normaljodlösung, von H. L. PAYNE. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 481—483.)

Bequeme Darstellungsmethode einer Normaljodlösuug aus Permanganatlösung bekanntem Gehalt und Jodkalium bei Gegenwart von Schwefelsäure gemäfs Gleichung: $K_2Mn_2O_8 + 10KJ = 10J + 2MnO + 6K_2O$. *Moraht.*

immung der Salze des Eisens auf jodometrischem Wege mit Anwendung der Methode zur Bestimmung des Eisens in Mineralien, von E. NIHOUL. (*Revue univers. des Mines* **21**, 58, 1893.)

Die Methode gründet sich auf die Gleichung: $FeCl^3 + KJ = FeCl^2 + KCl + J$. n kocht in einem Fraktionierkolben die Substanz mit Salzsäure und Jodkalium er Anwendung eines CO^2-Stromes. Des sublimierte Jod wird in einer LHARDschen Vorlage aufgefangen und mit Natriumthiosulfat titriert. Noch ser verwendet man Jodwasserstoffsäure und leitet zur Vertreibung der letzten

Spuren von Jod zum Schlusse einen Wasserdampfstrom ein. Doch ist das letztere Verfahren nur statthaft, wenn alles Eisen in der dreiwertigen Form vorliegt.

Hofmann.

Volumetrische Methode zur Bestimmung von Blei, von F. C. Knight. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 613—621.)

Die Methode beruht auf Überführung des Bleis in Oxalat, Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelsäure und Titrieren der entstandenen freien Oxalsäure mit Normalpermanganat; sie ist für die Technik genau genug, auch bei Gegenwart von reichlich Wismut und Antimon und etwas Kieselsäure. *Moraht.*

Technische Bestimmung von Blei, von Albert H. Low. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 664—666.)

Überführen des Bleis in Sulfat, Lösen des gewaschenen Niederschlags in heifser Chlorammonlösung, Reduktion mit reinem Aluminium und Wägen des entstandenen, gewaschenen und getrockneten Bleimetalls. Dasselbe ist frei von Ag, Au, Cu, Sb, Bi, As etc. *Moraht.*

Technische Bestimmung von Mangan in Erzen, von Albert H. Low. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 663—664.)

Das Erz wird in Säuren gelöst, die Lösung mit überschüssigem ZnO neutralisiert, mit konzentriertem Bromwasser versetzt, gekocht und filtriert. Der ausgewaschene Niederschlag von MnO_2 wird in Schwefelsäure suspendiert, in bekannten Mengen Normaloxalsäure gelöst und der Überschufs der letzteren mit Permanganat zurücktitriert. *Moraht.*

Bestimmung von Chrom als Chromsäure, von M. A. Perrault. (*Stahl u. Eisen* **13**, 247.)

Die Reaktion beruht auf der Blaufärbung der Chromsäure in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd. Das in Chromat übergeführte Chrom soll mit Wasserstoffsuperoxyd titriert werden, bis keine Blaufärbung mehr hervorgerufen wird.

Vergl. *Mon. scient.* (1892) 722. *Rosenheim.*

Zur Bestimmung von Schwefel in Eisen, von H. L. Payne. (*Stahl u. Eisen* **13**, 247.)

Kurze Notiz zur jodometrischen Bestimmung des als Schwefelwasserstoff ausgetriebenen Schwefels. *Rosenheim.*

Über die Anwendung von Blei in der chemischen Industrie, von J. F. Carulla. (*Journ. soc. chem. ind.* **12** [1893], 15—20.)

Im Anschlufs an die Arbeit von Lunge und Schmidt (vergl. *diese Zeitschr.* **3**, 338—339) giebt Verfasser eine eingehende Darlegung der Bedeutung der Bleigefäfse für die chemische Technik. *Rosenheim.*

Eine moderne Anlage zur Fällung des Goldes aus Goldchloridlösung mittelst schwefliger Säure und Schwefelwasserstoffes, von W. Langhuth. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 148—150.)

Die Reduktion von Eisenoxydlösungen und die Aufschliefsung von geglühtem Eisenoxyd, von L. Storch. (*Ber. österr. chem. Ges.* **15**, 9—13.)

Verfasser prüft die gewöhnlich zur Reduktion von Eisenoxyd bei der Permanganattitration angewandten Methoden, findet die Reduktion durch Zink und Schwefelsäure unbefriedigend und schlägt statt dessen vor, die Reduktion durch Kupferspäne zu bewirken. Er versucht, geglühtes Eisenoxyd durch Metaphosphat

rax aufzuschliesen, hält aber den Aufschlufs durch 40%ige Schwefelsäure meisten zweckentsprechend. *Rosenheim.*

deutung des Magnesits für die basische Ausfütterung von Flufsisenöfen, von H. Wedding. (*Stahl u. Eisen* **18**, 279—286.)

lie Darstellung von Thonerde in der Industrie, von A. Ditte. *Compt. rend.* **116**, 509—510.) *Rich. Jos. Meyer.*

iche Sodalager bei Laramie Wyoming, von H. Pemberton und G. P. 'ucker. (*Journ. Frankl. Inst.* **135**, 52—57.)

chliches Vorkommen eisen- und säurefreien Glaubersalzes, das sich be- zur Glasindustrie eignet. *Moraht.*

winnung von Salpeter und Jod in Nord-Chile, von J. Buchanan. *Journ. soc. chem. ind.* **12** [1893], 128—130.)

lie Rolle des Chlorcalciums im Weldon-Prozefs, von G. Lunge. *Journ. soc. chem. ind.* **11** [1892], 882—884.)

·gl. *diese Zeitschr.* **3**, 240. *Rosenheim.*

ıe einer Kruste, die sich bei der Natriumbikarbonat-Industrie lurch den Ammoniak-Soda-Prozefs gebildet hatte, von J. D. Pennock. *Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 621—625.)

Analyse solcher Krusten ergab einmal annähernd die Formel $MgCO_3$ $_3$.NaCl, in anderen Fällen annähernd $Na_2CO_3.MgCO_3$. *Moraht.*

ıche Salze in den Wässern von Steinkohlenbergwerken, von L. ›e Koninck. (*Ann. soc. geolog. Belg.* **6**, 53—56.)

fasser macht auf den beträchtlichen Gehalt an Natriumbikarbonat in den ı der Steinkohlendistrikte aufmerksam. *Hofmann.*

'el in Kohle und Coaks. Resultate nach Eschkas und Hundeshagens Methode, von Jos. O. Handy. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 611—612.)

de Methoden sind in Bezug auf Genauigkeit und Zeitdauer gleichwertig. *Moraht.*

.ungen aus dem chemischen Laboratorium der österreichischen Alpin-Montan-Gesellschaft in Neuberg, von H. v. Jüptner. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenwes.* [1893] 96—100, 110—112.)

Eine neue Methode zur Ermittelung der Brennstoffzusammensetzung im . 2. Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium. *Rosenheim.*

ereinfachung bei der fraktionierten Destillation, von A. Tigerstedt. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 172.)

ı das Gewicht der zwischen den einzelnen Temperaturen bei fraktionierter :ion übergehenden Destillate zu erfahren, wird als Stativ für die Vorlage iefwage benutzt, welche jenes Gewicht direkt anzeigt. *Moraht.*

ɜue Form des Quecksilberbarometers, von L. Weber in Kiel. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* **13**, 63—64.)

nfache Form des Luftthermometers, von M. Koppe. (*Zeitschr. physik.-chem. Unterricht* **6**, 127—129.)

in Hülfsinstrument zur Bestimmung der Korrektion für den heraus-ragenden Faden beim Thermometer, von A. Mahlke (*Zeitschr. Instr.-Kunde* **13**, 58—62.)

gleich mit dem Thermometer wird ein teilweise mit Quecksilber gefülltes ɜs Rohr in das Bad getaucht, so dafs die darin enthaltene Quecksilber-ım dasselbe Stück hervorragt, wie der Faden des Thermometers. Das

Rohr ist mit einer Temperaturteilung versehen, die bei völligem Eintauchen in Temperaturbäder hergestellt worden ist. Die Korrektion für den herausragenden Faden ist gegeben durch die Differenz der Ablesungen am Thermometer und am Rohr, multipliziert mit dem Verhältnisse der Gradlänge am Rohr zu derjenigen am Thermometer. *Hofmann.*

Die Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen, von H. Ost. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 151—154.)

Da die Bestimmung von Fluor in Pflanzenaschen als Fluorcalcium oder Fluorsilicium unmöglich ist, wurde dasselbe nach Entfernung der Kieselsäure nach der Berzelius-Roseschen Methode durch Ätzung gewogener Glasplättchen und deren Gewichtsverlust bestimmt. Vorversuche hatten ergeben, dafs 1 mg als $CaFl_2$ abgewogenes Fluor einen Gewichtsverlust der Platten von 0.8—0.9 mg bewirkten; die Untersuchung verschiedener Aschenproben von ganz gesunden Pflanzen ergab stets einen Gehalt von etwa 0.1 % Fluor. 1—2 mg zugesetztes Fluor lassen sich sicher nachweisen; je 1 mg Fluor der Asche giebt nach dem Aufschliefsen etwa 0.5—0.6 mg Ätzverlust. Doch erfordert die Methode eine geübte Hand wegen der Schwierigkeit, alle Kieselsäure zu entfernen, und des grofsen Einflusses etwa zurückbleibender Spuren derselben. *Moraht.*

Über den Phosphor im Moorboden, von M. Schmöger. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 386—394.)

Aus dem rohen Moorboden läfst sich durch Mineralsäuren nur etwa die Hälfte des darin vorhandenen Phosphors als Phosphorsäure entziehen, die Gesamtmenge erst aus dem veraschten Moorboden. Der bei 140—160° 12 Stunden lang mit überhitzten Wasserdämpfen gedämpfte Moorboden giebt jedoch auch unverascht an kalte 12 %ige Salzsäure allen Phosphor ab. Der festgehaltene Phosphor des rohen Moores liegt also wahrscheinlich in Form von Nukleinen vor; Lecithin wurde als nicht vorhanden erwiesen. *Moraht.*

Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Uran in Mineralen, von Arturo Bruttini. (*Gazz. chim.* 8, 251 [1893])

Die Methode gründet sich auf die Reaktion, welche bei Zusatz einer Kaliumferrocyanidlösung zur Lösung eines Uransalzes stattfindet. Bei sehr geringem Gehalt an Uransalz entsteht eine rote Färbung, bei gröfserer Konzentration ein braunroter Niederschlag. Die Färbung ist noch deutlich bei einem Gehalt von 0.00001 g Uran auf 1 ccm Lösung. Die Trennungsmethode gründet sich auf das Verhalten des Urans, durch Ammoniumsulfhydrat bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat nicht auszufallen, während alle anderen Metalle als Karbonate, Hydroxyde oder Sulfide gefällt werden. Das Uran wird in Form von Nitrat bestimmt. Die Zeichnung eines vom Verfasser konstruierten Kolorimeters, sowie näheres über die Trennungsmethode siehe im Original. *Sertorius.*

Mineralogie und Krystallographie.

Thalliumsilbernitrat als schwere Schmelze zu Mineraltrennungen, von J. W. Retgers. (*Neues Jahrbuch Min. Geol.* **1893, 1, 90—94.**)

Der niedrige Schmelzpunkt (75°), sowie das hohe spezifische Gewicht (ungefähr 5.0) dieses Doppelsalzes machen dasselbe sehr geeignet zur Trennung verschieden schwerer Mineralpartikel. Zudem besitzt der Körper die Fähigkeit,

im geschmolzenen Zustande sich mit seiner heifsen konzentrierten, wässerigen Lösung ohne Trübung zu mischen. Es lassen sich leicht Mischungen von $TlAg(NO_3)_2$ mit H_2O herstellen von beliebiger Dichte. *Hofmann.*

Phosphorsäure im Beryll, von FRANKLIN C. ROBINSON. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 510—511.)

Fast alle Beryllarten enthalten Phosphorsäure (bis 2.73%). *Moraht.*

Über einige bemerkenswerte Mineralvorkommnisse in den Salzlagern von Westeregeln, von A. NAUPERT und W. WENSE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 873—875.)

In obigen Salzlagern kommt nicht nur das von VAN DER HEIDE (s. *diese Zeitschr.* **4**, 316) beschriebene Doppelsalz $K_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$ natürlich vor, sondern aufserdem ein Magnesiumsulfoborit von der Zusammensetzung $3MgSO_4$, $2Mg_3B_4O_9$, $12H_2O$, sowie Cölestin und Kieserit. *Moraht.*

Analyse einiger Kalksteine von Maine, von FRANKLIN C. ROBINSON. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **6**, 509—510.)

Die sogenannten „harten Steine" sind kieselreicher, als die „weichen". *Moraht.*

„Anglesit", vereint mit Boléit vorkommend, von F. A. GENTH. (*Amer. J. science* [*Sill.*] [3] **45**, 32—33.)

Der das Mineral Boléit begleitende „Anglesit" hat die Formel $2PbSO_4 + CaSO_4 + 2H_2O$. Es ist eine pseudomorphe Form von $2PbSO_4 + CaSO_4$, welch letzteres unter Gipsbildung Wasser aufgenommen hat. *Moraht.*

Datolith von Loughboro, Ontario, von L. V. PRISSON. (*Amer. J. science* [*Sill.*] [3] **45**, 100—102.)

Messung eines amerikanischen Datolithkrystalls von fast der Gröfse der bei Baveno in Italien gefundenen Exemplare. *Moraht.*

Stannit und einige seiner Umwandlungsprodukte von den Black Hills, S. D., von Wm. P. HEADDEN. (*Amer. J. science* [*Sill.*] [3] **45**, 105—110.)

Genaue Analysen obigen Stannits und einiger Umsetzungsprodukte, ohne dafs Verfasser zu einfachen Formeln gelangte. *Moraht.*

Die Konstitution von Nickel-, Ferro-, Pyrorthit, von S. H. EMMENS. (*Journ. Amer. chem. soc.* **14**, 369—375.)

Die wichtigste Schlufsfolgerung der Arbeit lautet: Das Nickel ist möglicherweise ein wesentlicher Bestandteil der Gangart, und nicht ein Komponent des Pyrrhotits. *Moraht.*

Das Vorkommen der Eisenerze Hämatit und Martit in Mexiko, von ROBERT T. HILL, **nebst Bemerkungen über die begleitenden vulkanischen Gesteine**, von WHITMAN CROSS. (*Amer. J. science* [*Sill.*] [3] **45**, 111—120.

Mexiko ist sehr reich an wertvollen, schwefel- und titanfreien Eisenoxyderzen, die in der Eisenproduktion der Zukunft sicher eine Rolle spielen werden. *Moraht.*

Chemische Untersuchung des Meteoriten von Grofsliebenthal, von P. MELIKOFF und CH. SCHWALBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 234—241.)

Eine genaue Analyse des im November 1881 unweit Odessa gefallenen Meteoriten ergab, dafs derselbe zu 58.72% durch Salzsäure zersetzbar (Teil A), zu 41,18% unzersetzbar (Teil B) war. A bestand zu 6.73% (des ganzen Meteoriten) aus Fe_7S_8 und 8.16% $Fe_{11}Ni_2$, sonst aus Olivin von der Zusammen-

setzung $\left\{\begin{matrix}3(MgO)_2SiO_2\\ (FeO)_2SiO_2\end{matrix}\right\}$, worin MgO zum Teil durch CaO und FeO durch Mn ersetzt ist. Teil B bestand zu 12.82% (des ganzen Meteoriten) aus einem Tr silikat, und zwar Albit von der Zusammensetzung $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ (Na_2O zu Teil durch K_2O ersetzt), sonst aus dem Bisilikat Broncit von der Zusammensetzu $10MgO.SiO_2$, $3FeO.SiO_2$, worin MgO zum Teil durch CaO und FeO durch M ersetzt ist. Bemerkenswert ist das Vorhandensein von Trisilikat, nickelreich Nickeleisen, Schwefeleisen und Chromeisenstein. Zusammensetzung des Meteorit

		Hygroskopisches Wasser	0.10
40.30% Olivin	Silikatmasse 82.99%	SiO_2	39.57
26.87% Broncit		MgO	22.97
12.82% Albit		CaO	2.28
		FeO	13.44
		MnO	0.53
		Al_2O_3	2.45
		Na_2O	1.30
		K_2O	0.45
16.46%		Schwefeleisen, Fe_7S_8	6.73
		Nickeleisen, $Fe_{11}Ni_2$ (Spuren von Co)	8.16
		Chromeisenstein, $FeCr_2O_4$	1.30
		Phosphor	0.02
		Phosphorsäure, P_2O_5	0.21
		Chlor	0.04
		Cr und Metalle, die sich durch H_2S ausscheiden	Spuren
			99.35

Moraht.

———————

Über quecksilberhaltige Goldkrystalle.

Von

THEODOR WILM.

Löst man unter Wasser befindliches Gold, sei es in Form
ner Reguli oder feiner Körnchen, oder als feines Pulver, wie es
. durch Eisenvitriol aus seinen Lösungen gefällt wird, in so viel
cksilber auf, dafs das entstandene Amalgam noch leichtflüssig ist,
irmt einige Zeit auf dem Wasserbade und behandelt darauf das
lgam so lange mit starker Salpetersäure, als beim Kochen mit
elben noch eine lösende Einwirkung zu merken ist, so erhält
das Gold zumeist als zusammenbackenden, leberbraun bis gelb-
n gefärbten Kuchen zurück, der sich mit Hülfe eines Glasstabes
t in ein feinkörniges Pulver zerteilen läfst, welches aber auch,
r dem Mikroskop betrachtet, kaum deutliche krystallinische
ktur zeigt. In dieser Form enthält das Gold noch wechselnde
gen von Quecksilber, von denen es sich nur durch Glühen,
t aber, wie es scheint, durch weiteres Auskochen mit frischen
ntitäten Säure vollkommen befreien läfst.

Ganz anders gestaltet sich das Resultat, wenn man unter den-
en Bedingungen statt gewöhnlichen Quecksilbers ein schwaches,
noch flüssiges Natriumamalgam anwendet. Je nach dem Gehalt
elben an Natrium und je nach dem Grade der Zerteilung des
es erhält man nach Auflösen des Quecksilbers in starker Salpeter-
e und nach wiederholtem Auskochen des rückständigen Goldes
frischen Mengen der Säure das Gold ebenfalls noch quecksilber-
g, aber in mehr oder weniger grofsen und deutlich ausgebildeten,
glänzenden Krystallen, welche Nadeln oder Säulen oft von
3 mm Länge darstellen und, infolge gegenseitiger Durchwachsung
ternförmig gruppiert, in ihrem Habitus vollkommen monoklinischen
nen gleichen und an ihren Enden hie und da wohlausgebildete
efe Abstumpfungen aufweisen. In folgendem sei es mir vergönnt,
urzem die freilich recht unvollständigen Resultate einiger Ver-
e anzuführen, welche die Bedingungen zur Gewinnung möglichst
ser und gut ausgebildeter Krystalle feststellen sollten, deren

weiteren Verfolg ich aber wegen Krankheit zu unterbrechen gezwungen war. Übrigens haben die bisher erlangten Resultate, soweit sie nur auf die Thatsache der Entstehung von quecksilberhaltigen Goldkrystallen Bezug haben, vorwiegend krystallographisches Interesse; über eine andere in chemischer Beziehung weit interessantere Beobachtung, welche während dieser Versuche gemacht worden war, soll am Schlusse dieser Notiz ausführlicher berichtet werden.

Das zu den Versuchen dienende Gold war zumeist in der bekannten Form angewandt, wie es durch eine Lösung von Eisenvitriol aus einer kalten, stark verdünnten Goldchloridlösung bei Gegenwart von überschüssiger Säure als feines braunes Pulver gefällt wird. Da das so niedergeschlagene Metall grofse Mengen von Eisen aufserordentlich hartnäckig zurückhält, so wurde die zuerst mit Wasser ausgewaschene Fällung so lange mit stets frischen Mengen von konzentrierter Salzsäure ausgekocht, bis letztere sich nach längerem Kochen mit dem Golde auch nicht im mindesten färbte; das darauf mit kochendem Wasser ausgewaschene Metallpulver ist dann vollkommen rein.

Die Versuche geschahen in folgender Weise:

Das in einem Bechergläschen befindliche, mit einer etwa zwei Finger dicken Schicht destillierten Wassers bedeckte Goldpulver wurde mit einer verhältnismäfsig grofsen Menge flüssigen Natriumamalgams versetzt, so dafs das durch momentane Auflösung gebildete Goldamalgam noch vollkommen flüssig war; das Ganze blieb entweder einige Stunden unter häufigem Umschwenken bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder wurde hie und da kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. In letzterem Falle ist die Wasserstoffentwickelung eine intensivere, während sie bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwach ist und lange andauert; der grofse Metallpfropfen bedeckt sich auf der Oberfläche mit dunkelgrauen dendritischen Flecken, von denen aus das Wasserstoffgas in sehr feinen Bläschen moussierend aufsteigt. Über die dabei stattfindenden Farbenerscheinungen werde ich gegen Schlufs näher berichten. Gleich nach erfolgter Auflösung des Goldes im Amalgam, sowie auch während der ganzen Dauer der langsamen Wasserzersetzung durch das Natriumamalgam läfst sich beim behutsamen Umrühren des Goldamalgams mit Hülfe eines Glasstabes sehr deutlich das Vorhandensein von körnerähnlichen, festen Teilen durchfühlen; es gelingt oft, solche krystallinisch feste Stückchen mit dem Ende des Glasstabes

aus der flüssigen Quecksilbermasse herauszudrücken. Von ihnen aus scheint hauptsächlich die Wasserstoffentwickelung auszugehen, und ihnen entsprechen auch die dendritischen Flecken auf der Oberfläche der flüssigen Metallmasse.

Sämtliche Proben von Goldamalgam, wie sie in einer Reihe von Versuchen, in denen bald der Gehalt des angewandten Natriumamalgams an Natrium, sowie dessen Menge im Verhältnis zum Gold, bald die Dauer der gegenseitigen Einwirknng der drei Metalle in Gegenwart von viel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen auf dem Wasserbade u. s. w. variierten, wurden schliefslich von der alkalischen wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser abgespült und behufs Auflösung allen Quecksilbers mit stets frischen Mengen starker Salpetersäure digeriert. In allen Fällen blieb das Gold in mehr oder weniger deutlich ausgebildeter krystallinischer Gestalt zurück, welche aber aus mir noch unbekannten Gründen in weitesten Grenzen schwankte, angefangen von selbst unter dem Mikroskope kaum deutlich wahrnehmbarem, körnig-krystallinischem Habitus, bis zu 2—3 mm langen, hellgelb glänzenden, wohlausgebildeten Säulen oder Nadeln. Soweit ich aus den bisher gewonnenen Resultaten von circa 12—15 Versuchen, auf deren nähere Beschreibung ich hier nicht eingehen kann, schliefsen möchte, scheinen mir zur Erlangung möglichst grofser Krystalle von Gold folgende Bedingungen vorzugsweise eingehalten werden zu müssen: 1. Anwendung von recht schwachem flüssigen Natriumamalgam; 2. mufs das Gold im Zustande möglichst feiner Zerteilung sein und in frisch dargestellter, noch feuchter Form verwandt werden, am besten, wie es durch Reduktion vermittelst Eisenvitriol, oder durch Oxalsäure ausgeschieden wird; endlich scheint 3. ein längeres Stehenlassen der Mischung von Natriumamalgam, Gold und Wasser ungünstig auf das Resultat zu wirken, desgleichen wahrscheinlich auch eine längere gegenseitige Einwirkung jener drei Körper bei Erwärmung. Indessen sei gleich bemerkt, dafs diese Schlufsfolgerungen nur approximativen Wert haben, da eine weit gröfsere Zahl von vergleichenden Versuchen zur endgültigen Entscheidung der Frage notwendig ist.

Wie verschieden aber auch die Ergebnisse waren, in einer Beziehung hatten sämtliche auf eben geschilderte Weise gewonnenen Goldproben eine Eigenschaft miteinander gemein, nämlich diejenige, dafs sie alle noch wechselnde Mengen von Quecksilber enthielten, von welchem sich das Gold unter den angegebenen Umständen nicht vollständig durch Auskochen mit starker Salpetersäure trennen läfst.

Doch auch in dieser Beziehung müfste durch fernere Versuche festgestellt werden, wieweit die Extraktion des Quecksilbers aus den Krystallen durch Kochen mit Salpetersäure getrieben werden kann und unter welchen Umständen auf solche Art ein Goldamalgam von konstanter Zusammensetzung zu gewinnen wäre. Durch Glühen der Krystalle läfst sich alles noch darin befindliche Quecksilber vollständig verjagen; das Gold bleibt dann in Form eines etwas dunkler gefärbten, dem reinen Dukatengold ähnlichen, fest zusammenhängenden Kuchens zurück, in welchem sich übrigens die ursprüngliche krystallinische Textur vollkommen erhalten hat. Namentlich die gröfseren quecksilberhaltigen Goldkrystalle bleiben nach dem Ausglühen in genau derselben Krystallform nach; doch backen dann die einzelnen Krystalle ziemlich fest aneinander, so dafs ein Zerteilen einer solchen, einem glänzenden unregelmäfsigen Metallgewebe ähnlichen Masse nur durch Zerreifsen oder Zerpflücken mit den Fingern möglich ist. Einige quantitative Bestimmungen des Quecksilbers in Krystallen verschiedener Darstellungen durch einfaches Glühen ergaben folgende Mengen: 9.71% Hg in besonders grofsen, schön ausgebildeten Krystallen, welche mit Hülfe von sehr schwachem Natriumamalgam erhalten waren, wobei die Dauer der Einwirkung des Wassers auf das Natriumgoldamalgam eine verhältnismäfsig kurze war, obgleich auch während derselben eine kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Ferner enthielt eine andere Probe von viel kleineren, aber doch sehr deutlichen Krystallen 11.45% Hg; hier war etwas konzentrierteres Natriumamalgam angewandt, und blieb das Gemisch ca. 20—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so dafs zuletzt eine Wasserstoffentwickelung kaum mehr zu erkennen und demnach kein Natriumamalgam vorhanden war. Da bekanntlich mit reinem Quecksilber unter den angeführten Bedingungen keine Krystalle von Gold nach dem Kochen des Amalgams mit Salpetersäure entstehen, so vermutete ich in diesem Falle ein ähnliches Resultat; dennoch blieb das Gold in hübschen Nadeln zurück. Endlich ergaben noch zwei andere Goldproben 9.67%, bezw. 5.45% Hg; beide waren nur pulverartig krystallinisch, besonders die letztere. Die Probe mit 9.67% Hg war ebenfalls mit ganz schwachem Natriumamalgam erhalten, während die mit 5.45% Hg mit Hülfe von konzentriertem, halbfestem Natriumamalgam dargestellt war.

Dafs die Entfernung des Quecksilbers aus jenen Krystallen von Gold durch Glühen bis auf die letzten Spuren erfolgt, habe ich mich

ırch einen besonderen quantitativen Versuch überzeugt. Eine ılche vorher ausgeglühte und gewogene Menge von Goldkrystallen ırde wieder in Königswasser gelöst, mit Salzsäure zweimal zur rockne verdampft und die wässerige, mit Salzsäure und Schwefel-.ure versetzte Lösung mit reinem Eisenvitriol reduziert; das mit ıure wiederholt ausgekochte Metallpulver betrug an Gewicht genau e ursprünglich angewandte Menge.

Schliefslich sei noch eine Thatsache erwähnt, welche zu beweisen heint, wie sehr scheinbar ganz unbedeutende Versuchsabänderungen ıf die äufsere Form einwirken, in welcher das Gold aus dem malgam nach der Behandlung mit Salpetersäure zurückbleibt. ɔn dem Amalgam, aus welchem die oben erwähnten, 11.45% Hg ıthaltenden Goldkrystalle erhalten worden waren, wurde vor der ehandlung mit Salpetersäure ein Teil zurückbehalten und unter 'asser, mit noch etwas flüssigem Natriumamalgam versetzt, kurze eit stehen gelassen. Nach dem Auskochen mit Säure blieb hier ıs Gold gegen Erwarten nicht in ähnlichen Krystallen zurück, wie e aus dem anderen gröfseren Teile des Amalgams gewonnen wurden, ındern in vollkommen verschiedener Form, als rötlichgelbe krystalli-sche Dendriten, welche sich mit dem Glasstab zu einem aus runden tlichgelben Körnern bestehenden groben Pulver zerteilen liefsen; :ter dem Mikroskop betrachtet, zeigten diese Kryställchen absolut inen säulen- oder nadelförmigen Habitus, sondern erschienen viel-ɛhr als deutlich ausgebildete, reguläre, mit Würfel und wahr-ɪeinlich auch Rhombendodekaeder kombinierte Oktaeder. In ckenem Zustande glich das Pulver eher heller Kupferfeile, als ld. Leider war die Menge zu gering, um eine Bestimmung von ecksilber darin vorzunehmen.

Ich bin Herrn Bergingenieur E. Fedoroff für die freundlichst rnommene krystallographische Untersuchung eines aus gröfseren 'stallen bestehenden quecksilberhaltigen Präparates zu bestem ık verpflichtet, und erlaube mir seine diesbezüglich zusammen-tellten Resultate hier in möglichst wortgetreuer Übersetzung :en zu lassen.

Herr E. Fedoroff schreibt: „*Über das krystallinische Gold-ver*". „Beim Betrachten desselben unter dem Mikroskop bemerkt n, dafs es fast durchweg aus langen prismatischen Krystallen : stark glänzenden Flächen besteht. Die gröfste Dicke der ısmen ergab sich durch unmittelbare Messung zu 0.025 mm; ch ist der gröfsere Teil von geringerer Dicke, dagegen aber von

verhältnismäfsig weit beträchtlicherer Länge, so dafs die derbsten Krystalle kurz säulenförmig, die dünnsten aber nadel- bis haarförmig erscheinen. Weitaus die gröfste Menge derselben zeigt keine deutlich ausgebildete und glänzende Endflächen, allein auf einigen finden sich solche vor.

Die vorläufige Untersuchung wurde unter dem Mikroskop mit Hülfe des Universaltischchens, eine genauere aber vermittelst des Universalgoniometers von mir angestellt. Doch konnte auch diese letztere, bei welcher die Gröfse der Prismenwinkel durch Reflexion bestimmt wurde, nur eine sehr annähernde sein. Betrachtet man solche mikroskopischen Krystalle durch das Fernrohr in der Lage, in welcher die glänzenden Flächen den gröfsten Lichteffekt ergeben, so erscheinen die Flächen intensiv grün, die Kanten aber ebenso rot gefärbt (Diffraktion). Die günstigste Aufstellung wird erhalten, wenn man die Farben möglichst symmetrisch verteilt. Allein die aufserordentlich unvollkommene Ausbildung der Flächen, welche durchweg von muschelförmigen Vertiefungen bedeckt sind, macht eine genauere Anwendung dieses an und für sich sehr guten Verfahrens kaum möglich.[1]

Folgende Werte ergaben sich aus den Messungen einer Prismenzone: 1. 351°50, 2. 290°20, 3. 231°20, 4. 170°30, 5. 110°0, 6. 49°30.

Aus diesen Zahlen können wir schliefsen, dafs die Prismenwinkel jedenfalls nahezu 60° betragen, und dafs ihnen aller Wahrscheinlichkeit nach genau diese Gröfse zuzuschreiben ist. Ich folgere dies aus dem Umstande, dafs die Abweichungen in den Zahlen zwischen zwei benachbarten Flächen des Prismas die Abweichungen zwischen zwei parallelen Flächen nicht übertreffen.

Was die Endflächen betrifft, so sieht man nur, dafs sie sich nicht in denjenigen Zonen, welche durch die Prismenflächen und einer zu diesen senkrechten Fläche bestimmt sind, sondern in den zwischenliegenden Zonen befinden. Einige Messungen machen den Schlufs sehr wahrscheinlich, der sich auch bei der unmittelbaren Besichtigung des Krystalls aufdrängt, dafs nämlich die drei Endflächen in Bezug auf die übrigen Flächen des Prismas eine solche Lage einnehmen, wie die sich in der Axe des Octaeders schneidenden drei Flächen des Rhombendodekaeders in Bezug auf die jener Axe

[1] Eine Beschreibung dieses Verfahres findet sich u. a. in dem Werke von Brezina *„Methodik der Krystallbestimmung“* angeführt.

parallel gehenden Flächen derselben Figur. Leider kann ich zufriedenstellende, auf Beobachtungsresultate begründete Beweise nicht anführen, weil bei der Kleinheit jener Endflächen, ihre Reflexe kaum von denen der muschelartigen Vertiefungen zu unterscheiden waren.

Wenn wir nun auf Grund dieser Beobachtungen zu der Ansicht gelangen, dafs die untersuchten Goldkrystalle keine neue polymorphe Modifikation dieses Körpers, vielmehr nichts anderes als die Formen (110)$_4$ des kubooktaedrischen Systems vorstellen, so kommen wir damit analogen Beobachtungen anderer Forscher sehr nahe, so namentlich den Beobachtungen von G. Rose[1] über die nadelförmigen Krystalle von Kupfer aus Bogoslowsk, denen von Hessenberg[2] über ähnliche Krystalle natürlichen Goldes aus Siebenbürgen, denen von Seligmann[3] wiederum über Krystalle von Kupfer, und endlich denen von G. vom Rath[4] ebenfalls über natürliche Krystalle von Gold aus Siebenbürgen.

Übrigens ist es interessant, dafs, während in allen vohergehenden Beobachtungen das Gestrecktsein der Krystalle nach der Richtung der Kanten oder der Höhen ein und derselben Fläche bestimmt wurde, man jetzt mit Genauigkeit das Gestrecktsein, mithin auch die Richtung des Wuchses, senkrecht zur Fläche des Oktaeders zu konstatieren vermag.

Diese Beobachtung ist für mich persönlich von um so gröfserem Interesse, als auf diese Weise auch für das Gold dieselbe Richtung des Wuchses, wie auch Art der Struktur konstatirt wird, wie es für den gröfsten Teil der von mir untersuchten Salze (oktaedrischer Struktur) geschehen ist. Ich erlaube mir noch die Bemerkung hinzuzufügen, dafs, wenngleich meine Beobachtungen auch wenig genau sind, ich sie dennoch für zuversichtlicher halte, weil sie unmittelbar an den Krystallflächen, und nicht, wie dies durch die früheren Forscher geschah, nach der Richtung des Gestrecktseins vorgenommen wurden."

Ich wende mich jetzt zur Beschreibung jener oben erwähnten Erscheinung, wie sie jedesmal während der Einwirkung des Wassers auf das Goldnatriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur auftritt. Nach erfolgter Auflösung des Goldes im Natriumamalgam beginnt nämlich, von dessen Oberfläche ausgehend, eine Färbung des Wassers,

---

[1] *Reise nach dem Ural* **1**, 401. — [2] *Mineralogische Notizen* 1866, 7. 39.

[3] *Verhandlungen des naturhistorischen Vereins d. pr. Rheinl. u. Westph.* (1876) **33**, 261.

[4] *Zeitschr. für Krystallographie* (1877) **1**, 1.

meistens von rosarot durch alle Nuancen des Rot durchgehend, bis man schliefslich eine ziemlich dunkelviolette, absolut klare alkalische Flüssigkeit vor sich hat, in welcher keine Spur eines gefärbten unlöslichen Körpers zu erkennen ist. Offenbar hängt die Schnelligkeit des Auftretens der Färbung, ihre Intensität und ihr Farbenton von der Stärke des angewandten Natriumamalgams, sowie höchstwahrscheinlich auch vom Grade der Verteilung des Goldes ab. Oft bilden sich auf der Oberfläche des Amalgams blutrote Flecken und Adern, welche sich in dendritischen Zeichnungen über die metallische Oberfläche verbreiten und von den feinen, langsam aufsteigenden Wasserstoffbläschen wie ein Farbstoff allmählich durch das Wasser verteilt werden. Giefst man, nachdem in kurzer Zeit das Wasser ständig violett gefärbt worden ist, diese erste Portion möglichst vollständig vom Amalgam ab, und giebt neues destilliertes Wasser darauf, so läfst sich gewöhnlich dann am deutlichsten die Bildung jener intensiv roten Flecken und Adern und die von ihnen ausgehende Färbung des Wassers verfolgen. Diese Operation läfst sich so oft wiederholen, als noch unzersetztes Natriumamalgam vorhanden ist. Filtriert man sämtliche auf diese Weise erhaltenen violetten alkalischen Flüssigkeiten, so gehen sie genau ebenso gefärbt durch, während das Filtrierpapier selber dauernd intensiv dunkelviolett tingiert wird, ohne dafs man aber auf demselben eine Spur eines festen Pulvers unterscheiden kann. Eine solche filtrierte violette Lösung kann dann wochenlang verschlossen oder unbedeckt bei gewöhnlichen Temperatur ohne merkbare Änderung der Intensität der Färbung stehen bleiben, obgleich sich daraus äufserst langsam und in minimaler Menge ein unendlich feines, leichte Flöckchen bildendes schwarzes Pulver ausscheidet. Setzt man zu einer solchen violetten Flüssigkeit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, so schlägt die Färbung von violett in blaugrau um, und nach ungefähr 1 bis 1½ Tagen hat sich die Lösung entfärbt, während sich am Boden des Gefäfses ein schwarzer, sehr feiner, leichtflockiger Niederschlag abgeschieden hat. Schneller geschieht diese Entfärbung und Ausscheidung eines in diesem Falle dichteren schwarzen Pulvers beim Eindampfen im Wasserbade; doch sind dann dem schwarzen Pulver, namentlich wenn vorher angesäuert wurde, oft Partikelchen eines braunen oder rotbraunen Pulvers beigemengt. In allen Fällen ist die Menge des ausgeschiedenen schwarzen Niederschlages sehr gering.

Läfst man ferner das Natriumgoldamalgam mit Wasser längere Zeit, etwa 1—1½ Tage lang, bei gewöhnlicher Temperatur stehen,

erscheint das Wasser nach Zersetzung alles Natriumamalgams blos, auf dem Quecksilbertropfen aber und um ihn herum, am den des Becherglases, befindet sich ebenfalls ein in geringer enge ausgeschiedenes, zu feinen dendritischen Gebilden vereinigtes iwarzes Pulver.

Erwärmt man endlich das Gemisch von Goldamalgam und isser von vornherein auf dem Wasserbade, so beobachtet man die en geschilderten Färbungen des Wassers und die Übergänge der rbentöne in viel schnellerer Aufeinanderfolge; in kurzer Zeit ist s Wasser blaugrau gefärbt. Man giefst dasselbe ab und erwärmt s Amalgam mit einer frischen Quantität u. s. w. so lange, als sich ch eine Gasentwickelung zeigt und die Färbung sich wiederholt. hliefslich werden alle abgegossenen alkalischen Flüssigkeiten ansäuert, worauf baldige Entfärbung und Ausscheidung des schwarzen rpers erfolgt. Auf diese Weise kann man in kurzer Zeit etwas hr von dem Pulver sammeln, mufs aber dann auf die Gewinnung ßserer Goldkrystalle verzichten.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene schwarze lver ist nach allen Versuchen, welche ich damit angestellt habe, hts anderes als reines Gold;[1] es mufs als eine besondere schwarze odifikation des Goldes angesehen werden, wie es nur unter den en beschriebenen Bedingungen bei Gegenwart von Natriumamalgam tsteht. Mit Quecksilber allein tritt — ceteris paribus — jene rbenerscheinung und Ausscheidung schwarzen Goldpulvers nicht ein.[2]

Glüht man das schwarze Gold, so erhält man oft ein dem put mortuum ähnlich gefärbtes, violettrotes, dichteres Pulver, das in tem Zustande die gewöhnliche Farbe von fein verteiltem Golde und auch die gewöhnliche Modifikation desselben darstellt. Wie ses, löst sich auch das schwarze Gold leicht in Königswasser;

---

[1] Eine besondere Untersuchung ergab vollständige Abwesenheit von ecksilber.

[2] Da eine Anzahl obiger Versuche mit einem Golde angestellt war, welches, rünglich palladiumhaltig, von diesem Metall getrennt worden war, so verete ich anfangs, dafs infolge unvollständiger Trennung eine kleine rückständige mengung von Palladium in dem angewandten, durch Eisenvitriol gefällten dpulver die Ursache der Farbenerscheinung und Ausscheidung eines schwarzen vers wäre; doch überzeugte ich mich besonders von der Abwesenheit von ladium im Golde, wie denn auch genau dieselben Resultate, wie oben aneben, mit aus reinem krystallisierten Goldchloride reduciertem Goldpulver alten wurden, dessen Metall nachweisbar nie mit Palladium in Berührung kommen war.

Eisenvitriol fällt aus der Lösung gewöhnliches Gold. Von gewöhnlichem Gold unterscheidet sich diese Modifikation aufser durch die eben beschriebenen physikalischen Eigenschaften, wie Aussehen, Farbe, aufserordentliche Leichtigkeit, sowie namentlich Löslichkeit in alkalischem Wasser, hauptsächlich durch seine Nichtamalgamierbarkeit mit gewöhnlichem Quecksilber oder mit Natriumamalgam.

Sobald mir Gesundheitsrücksichten, die Laboratoriumsarbeiten wieder aufzunehmen, gestatten, hoffe ich, nach Darstellung gröfserer Mengen jenes interessanten Körpers Genaueres über seine Natur und Eigenschaften kennen zu lernen.

St. Petersburg, im April 1893.

Chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Nicolai-Ingenieur-Akademie.
Dr. Th. Wilm.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1893.

Über einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid.

Von

H. L. WELLS.[1]

Mit einer Figur im Text.

Man folgerte schon lange die Existenz von Bleitetrachlorid daraus, ſs das entsprechende Oxyd beim Auflösen in kalter Salzsäure eine lbe Lösung ergiebt, aus welcher durch Schwefelsäure nicht sofort ı Niederschlag ausgefällt wird. Nichtsdestoweniger ist das Tetralorid selbst niemals isoliert, und sind auch seine Doppelsalze noch :ht hinlänglich beschrieben worden.

SOBRERO und SELMI[2] fanden, daſs beim Einleiten von Chlor in ıe Lösung von Chlornatrium und Chlorblei dieselbe eine gelbe rbe annimmt. Es gelang ihnen nicht, den Körper durch Vernpfen oder durch Abkühlen zu isolieren, so daſs sie lediglich Blei, trium und Chlor in der Lösung bestimmten. Sie fanden das Vertnis entsprechend der Formel $PbCl_4 + 9NaCl$, und führen an, daſs s möglicherweise die Formel der Verbindung sei, setzen aber doch Fragezeichen dahinter. Ihre Analyse beweist zwar das Vorhanden-ı von $PbCl_4$ in Verbindung mit NaCl; doch ist es wahrscheinlich, s, wenn die Lösung wirklich einen so zusammengesetzten, gegen sser beständigen Körper enthalten hätte, derselbe beim Eindampfen ı ausscheiden würde. Thatsächlich sind nun die Doppelsalze von itetrachlorid nicht beständig gegen Wasser, wie im folgenden eigt wird; folglich können die Analysen von SOBRERO und SELMI, en Lösung einen groſsen Überschuſs von Chlornatrium enthalten en muſs, nicht die wahre Zusammensetzung des in der Lösung handenen Doppelsalzes darstellen.

NICKLÈS[3] analysierte eine konzentrierte Lösung von Chlorcalcium, er mit Chlorblei und Chlor gesättigt hatte, und fand Blei, Calcium ı Chlor, entsprechend der Formel $PbCl_4 + 16CaCl_2$. Er folgert ır hieraus nicht, daſs irgend ein solches Doppelsalz existenzfähig , glaubt jedoch, hierdurch die Existenz von Bleitetrachlorid nachwiesen zu haben.

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von A. ROSENHEIM.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [3] **29**, 161. — [3] *Ann. Chim Phys.* [4] **10**, 323.

Im Hinblicke darauf, dafs die Formeln $PbCl_4 + 9NaCl$ und $PbCl_4 + 16CaCl_2$ nur die Zusammensetzungen von Lösungen darstellen, mufs ich darauf hinweisen, dafs sie in einigen chemischen Handbüchern als wirkliche chemische Verbindungen angeführt sind. Carnegie[1] benutzt die Formel $PbCl_4 + 9NaCl$ als Stütze für eine Theorie der Doppelhalogenverbindungen. O. Seidel[2] erwähnt resultatlose Versuche, $PbCl_4$ und seine Doppelverbindungen mit den Chloriden anderer Metalle zu isolieren. Fisher[3] löste Bleisuperoxyd in Salzsäure auf und fand, dafs das gesammte Blei aus der Lösung bei Zusatz von Natriumacetat als Superoxyd wieder ausgefällt wurde. Er hatte offenbar übersehen, dafs Rivot, Beudant und Daguin[4] schon lange vorher angegeben hatten, dafs Blei durch Zusatz von Natriumacetat und Chlor vollständig als Bleisuperoxyd aus seinen Lösungen ausgefällt werde. Fisher fand, dafs, wie zu erwarten war, zwei Atome Chlor nötig waren, um ein Atom Blei als Superoxyd zu fällen; seine Schlufsfolgerung aber, durch diesen Versuch die Existenz von Bleitetrachlorid nachgewiesen zu haben, entbehrt offenbar der Begründung.

In neuerer Zeit hat Ditte[5] einige Versuche über die Löslichkeit von Bleichlorid in Salzsäure und Chlor angestellt. Er glaubt offenbar nicht an die Existenz von Bleitetrachlorid, denn er erwähnt diesen Körper nicht und sucht die Fällung von Bleisuperoxyd beim Verdünnen seiner Lösung dadurch zu erklären, dafs das Bleichlorid beim Lösen teilweise dissoziiert sei, die Lösung dann Bleioxyd enthalte, welches durch die beim Einleiten von Chlor gebildeten Oxyde des Chlors in Superoxyd übergeführt werde.

Nikoljukin gelang es, Doppelsalze von Bleitetrachlorid mi Chlorammonium und Chlorkalium zu isolieren. Er zeigte, dafs die Verbindung Blei und Chlor im Verhältnis von $PbCl_4$ enthielte doch geht aus den Auszügen[6] seiner Abhandlung nicht klar hervo ob er auch die Zusammensetzung der Doppelsalze bestimmt ha seine russischen Originalarbeiten waren mir leider nicht zugänglic Nikoljukin stellte die Verbindungen dar, indem er Bleisuperox im geschlossenen Rohre in konzentrierter Salzsäure löste und zu d so erhaltenen Lösung Alkalichlorid hinzufügte. Die Doppelsal sollen eine citronengelbe Farbe haben und sehr beständig sein; d Ammoniumdoppelsalz zersetzt sich bei 120°.

---

[1] *Amer. Chem. Journ.* [1893] **15**, 10. — [2] *Journ. pr. Chem.* [1879] (2) **20**, 2

[3] *Journ. chem. soc.* [1879] **35**, 282. — [4] *Ann. Min.* [1853] (5) **4**, 239.

[5] *Ann. Chim. Phys.* [1881] (5) **22**, 566.

[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 370. *Journ. chem. soc.* **1**, 123.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternmmen, die Zusammensetzung der von Nikoljukin entdeckten Salze tzustellen, dann aber auch die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumrbindungen zu gewinnen, die voraussichtlich, nach anderen Analogien, l unlöslicher und beständiger sein mufsten, als das Kaliumsalz. Es lang, die ganze Reihe rein darzustellen, wodurch sich die Errtungen bezüglich der leichten Darstellbarkeit des Rubidium- und siumsalzes bestätigten. Folgende Salze werden beschrieben:

$(NH_4)_2PbCl_6$ — K_2PbCl_6 — Rb_2PbCl_6 — Cs_2PbCl_6.

Die Salze sind gelb und krystallisieren in regulären Oktaedern.

Hierdurch sind neue Beziehungen zwischen Blei und den anderen etallen der vierten Mendelejeffschen Gruppe, denen dieser pus besonders als Doppelfluorid gemeinsam ist, aufgedeckt. erhaupt findet sich diese Form fast unverändert bei den Doppelzen aller Tetrahalogenverbindungen, denn Platin, Iridium, Osmium d Palladium geben entsprechende isomorphe Verbindungen, und ch bei Tellur findet sich, wie neuerdings Dr. H. L. Wheeler in serem Laboratorium nachgewiesen hat, eine Reihe oktaedrischer lze dieser Zusammensetzung. Die oktaedrische Form ist für die sserfreien Salze dieses Typus charakteristisch und scheint sich fser bei den Fluoriden überall vorzufinden.

Alle die später zu beschreibenden Bleisalze zersetzen sich mit asser unter Bildung von Bleisuperoxyd und unter gleichzeitigem eiwerden von Chlor. Es vollziehen sich hierbei wahrscheinlich cheinander die beiden folgenden Reaktionen:

$PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl$. 2. $PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$.

Der Umfang der zweiten Reaktion hängt von der Verdünnung l der Temperatur ab. Wenn nicht zu viel Wasser da ist, tritt Gleichgewichtszustand ein, sobald eine hinlängliche Menge von calichlorid, Salzsäure und Chlor in Lösung gegangen ist, und die tere Zersetzung hört auf. Das Cäsiumsalz wird langsamer durch sser zersetzt, als die anderen Verbindungen. Alle Salze zersetzen h beim Kochen mit einem Überschusse von Salzsäure, die Zerzung der Cäsiumverbindung vollzieht sich aber auch hier bedeutend gsamer, besonders in Lösungen, die viel Cäsiumchlorid enthalten.

Bei Gegenwart von freiem Chlor ist das Cäsiumsalz fast vollndig unlöslich in konzentrierten Lösungen von Cäsiumchlorid und Salzsäure. Obgleich das Rubidiumsalz bedeutend löslicher ist, ist Unterschied doch nicht grofs genug, um darauf eine quantitative

Trennung zu begründen. In einer späteren Abhandlung wird gezeigt, dafs hierdurch Cäsium annähernd vom Kalium, Natrium und Lithium getrennt werden kann, und dafs es bei Anwesenheit von Rubidium wenigstens annähernd indirekt zu bestimmen ist.

Die beschriebenen Salze können mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen werden. Sie sind ganz beständig an der Luft. Beim Erhitzen in Kapillarröhren wird das Ammoniumsalz bei ca. 225° weifs, das Kalisalz bei 190°, das Cäsium- und Rubidiumsalz bei ca. 280°. Die Zersetzungstemperatur des Ammoniumsalzes liegt also 100° höher, als NIKOLJUKIN angegeben hat; wahrscheinlich hängt die Verschiedenheit von einem Druckfehler ab.

Versuche, die entsprechenden Natrium- und Calciumsalze darzustellen, verliefen resultatlos.

Bei der Analyse der Verbindungen wurde Blei als Sulfat abgeschieden und gewogen; im Filtrat wurde das Alkalimetall als Sulfat bestimmt. Zur Chlorbestimmung wurde eine besondere Portion durch eine Lösung von arsenigsaurem Natron zersetzt und das Chlor in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Ammoniumchlorid-Bleitetrachlorid $(NH_4)_2PbCl_6$

Bei der Darstellung dieses Salzes erwies es sich als unnötig, wie NIKOLJUKIN im geschlossenen Rohr zu arbeiten. Die Lösung von Bleitetrachlorid gewann man durch Hinzufügung von schwachverdünnter Salzsäure zu einem Überschusse von Bleisuperoxyd bei 0°. Diese Lösung wurde schnell durch Asbest filtriert und eine kalt gesättigte Lösung von Chlorammonium in verdünnter Salzsäure hinzugefügt, bis ein reichlicher, gelber, krystallinischer Niederschlag sich ausschied. Das Salz wurde zwischen Papier geprefst und dann an der Luft getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $(NH_4)_2PbCl_6$
Ammonium	—	7.90
Blei	44.61	45.39
Chlor	46.53	46.71.

Kaliumchlorid-Bleitetrachlorid K_2PbCl_6.

Chlor wurde in gesättigte Lösung von Chlorkalium, Bleichlorid in Salzsäure bei 0° eingeleitet; doch fiel kein Doppelsalz aus. NIKOLJUKIN hat nun gefunden, dafs die Verbindung in einem Überschufs von Chlorkalium löslich ist, und demgemäfs wurde eine zweite Lösung ebenso wie die erste, doch ohne Zusatz von Chlorkalium, dargestellt. Wurden gleiche Volumina dieser beiden Lösungen

gemischt und einige Stunden bei 0° stehen gelassen, so krystallisierten ansehnliche Mengen des gelben Doppelsalzes aus. Das lufttrockene Salz wurde analysiert:

	Gefunden	Berechnet für K_2PbCl_6
Kalium	15.30	15.70
Blei	41.91	41.55
Chlor	42.49	42.75
	99.70	100.00
Glühverlust	15.07	Cl_2 14.25

Die angewandte Methode giebt eine geringe Ausbeute, und man würde wahrscheinlich mit besserem Erfolge den Körper analog dem Ammoniumsalze darstellen.

Rubidiumchlorid-Bleitetrachlorid Rb_2PbCl_6.

Wurde in eine Lösung von 65 g Rubidiumchlorid und 4 g Chlorblei in 250 ccm Wasser Chlor eingeleitet, so fiel kein Niederschlag aus; wurde aber hierzu ein gleiches Volumen konzentrierte Salzsäure gegeben, so setzte sich eine reichliche Menge eines gelben krystallinischen Körpers ab. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit chlorhaltiger Salzsäure gewaschen und an der Luft getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für Rb_2PbCl_6
Rubidium	28.62	28.93
Blei	34.98	35.03
Chlor	35.85	36.04
	99.45	100.00
Glühverlust	12.41	Cl_2 12.01

Es wurden 35 ccm einer Lösung dargestellt, bestehend aus gleichen Volumina konzentrierter Salzsäure und Wasser, die 0.0619 g Rubidium und zweimal die theoretische Menge an Bleichlorid enthielt, und dann mit Chlorgas gesättigt. Das Doppelsalz fiel als Niederschlag aus und wurde nach einigen Stunden auf einem Gooch-Filter gesammelt. Es enthielt 0.0318 g Rubidium. 1 ccm der Lösung hatte also 0.003 g Bleisalz, entsprechend 0.00086 g Rubidium, aufgelöst. Der Versuch wurde bei 20° angestellt.

Cäsiumchlorid-Bleitetrachlorid Cs_2PbCl_6.

Dieses Salz ist sehr leicht zu erhalten, wenn Chlor in eine Lösung von Bleichlorid, die einen grofsen Überschufs von Cäsiumchlorid enthält, eingeleitet wird. Ist Salzsäure anwesend, so ist der Überschufs von Chlorcäsium überflüssig, doch ist dann der Nieder-

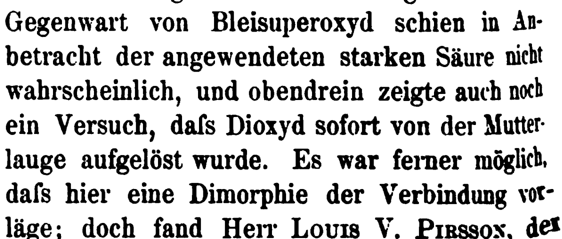
schlag sehr fein verteilt. Der Niederschlag beginnt schon in Lösungen, die nahe zum Sieden erhitzt sind, sich zu bilden. Es wurde eine Portion analysiert, die ohne Salzsäure dargestellt war; sie war mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen und lufttrocken.

	Gefunden	Berechnet für Cs_2PbCl_6
Cäsium	38.51	38.78
Blei	30.05	30.17
Chlor	30.99	31.05
	99.55	100.00
Glühverlust	10.96	Cl_2 10.35

Das Salz ist gewöhnlich citronengelb, hat aber bei Anwendung sehr starker Salzsäure und eines grofsen Überschusses von Chlorblei eine dunkelbraune Farbe. Eine solche Portion ergab folgende Analysenresultate:

	Gefunden	Berechnet für Cs_2PbCl_6
Cäsium	38.19	38.78
Blei	29.64	30.17
Chlor	31.35	31.05
	99.18	100.00
Glühverlust	11.09	Cl_2 10.35

Es ist offenbar dieselbe Verbindung, wie das citronengelbe Salz, und die Ursache der Braunfärbung ist nicht zu ergründen. Die



Gegenwart von Bleisuperoxyd schien in Anbetracht der angewendeten starken Säure nicht wahrscheinlich, und obendrein zeigte auch noch ein Versuch, dafs Dioxyd sofort von der Mutterlauge aufgelöst wurde. Es war ferner möglich, dafs hier eine Dimorphie der Verbindung vorläge; doch fand Herr Louis V. Pirsson, der gütigst die mikroskopische Untersuchung beider Produkte übernommen hat, dafs beide in regulären Oktaedern krystallysieren. Er giebt an, dafs das gelbe Salz in vollständigen Oktaedern auftrete, während das braune in oktaedrischen Gruppen kombinierter Oktaeder und Würfel sich finde. Die beigegebene Figur zeigt die vorherrschende Form der Krystalle; sie sind sehr klein und haben meist nur 0.015 mm im Durchmesser.

Sheffield Scientific School, März 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1893.

Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium und zur Darstellung reiner Cäsium- und Rubidiumverbindungen.

Von

H. L. Wells.[1]

Da bisher noch keine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium bei Gegenwart von Rubidium und Kalium gefunden ist, so wurden einige Versuche über die Verwertbarkeit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Tetrachlorbleiverbindungen für diesen Zweck angestellt und, obgleich die Resulate noch nicht die erwünschte Genauigkeit ergeben haben, kann diese Methode doch angewendet werden, bis eine bessere sich findet.

Die Löslichkeit von Cs_2PbCl_6 in einer salzsauren Lösung (rauchende Salzsäure und Wasser wie 1 : 1), die zweimal die theoretische Menge von Chlorblei enthielt und mit Chlor gesättigt war, wurde dadurch bestimmt, dafs ungefähr 1 g Cs_2PbCl_6 aus 350 ccm einer solchen Lösung gefällt wurden und im Filtrate das Cäsium bestimmt wurde. Das ganze Filtrat lieferte 0.0119 g Cs_2SO_4, entsprechend einer Löslichkeit von 0.000068 g Cs_2PbCl_6 in 1 ccm. Ein gleicher Versuch unter Anwendung konzentrierter Salzsäure und einem dementsprechend gröfseren Überschusse von Bleichlorid ergab eine Löslichkeit von 0.000049 g Cs_2PbCl_6 im Kubikcentimeter. In der voraufgehenden Abhandlung ist gezeigt worden, dafs die Löslichkeit des Rb_2PbCl_6 unter entsprechenden Bedingungen 0.003 g in 1 cc. beträgt.

Einige direkte Cäsiumbestimmungen wurden folgendermafsen ausgeführt: Bekannte Mengen Cs_2PbCl_6 und ungefähr die gleichen Gewichtsmengen Chlorblei wurden in heifser Salzsäure (1 : 1) gelöst. Chlor wurde eingeleitet, bis die Lösung erkaltet war, nach ungefähr [illegible] Stunden der Niederschlag in einem Goochschen Porzellantiegel gesammelt und mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen. Der Niederschlag wurde mit heifsem Wasser zersetzt und das Cäsium in der Lösung als Sulfat bestimmt. In einem Falle war eine ver-

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von A. Rosenheim.

hältnismäfsig grofse Menge Chlorkalium anwesend. Die Ergebnisse sind folgende:

	Cs_2PbCl_6 angewandt	KCl angewandt	Volumen HCl(1:1)	Cs_2SO_4 gefunden	Differenzen als Cs_2SO_4
A.	0.1674 g	—	35 ccm	0.0856 g	0.0026 g
B.	0.1592 g	—	35 ccm	0.0807 g	0.0031 g
C.	0.1280 g	0.5 g	35 ccm	0.0638 g	0.0035 g

Die Resultate ergeben gröfsere Fehler, als nach den vorhergehenden Löslichkeitsbestimmungen zu erwarten war. Vielleicht werden Spuren des Niederschlages beim Auswaschen gelöst, und würde Anwendung von chlorblei- und chlorhaltiger Salzsäure den Fehler verringern. Der letzte Versuch zeigt, dafs selbst die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Kalium das Resultat nicht beeinflussen.

Man kann die Bestimmung des Cäsiums nach dieser Methode noch vereinfachen, wenn man den Niederschlag von Cäsiumbleichlorid direkt wägt. Das Salz ist bei 100° ganz beständig. Aus folgender Tabelle ergeben sich die Einzelheiten mehrerer solcher Bestimmungen. Die Niederschläge wurden vollständig mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen und auf Asbestfiltern bei 100° getrocknet.

	Cs_2PbCl_6 angewandt	$PbCl_2$ angewandt	KCl angewandt	Volumen HCl	Cs_2PbCl_6 gefunden	Cs_2PbCl_6 verloren
A.	0.2761 g	0.25 g	—	28 ccm 1:1	0.2650 g	0.0111 g
B.	0.0878 „	1.0 „	0.5 g	52 „ 1:1	0.0833 „	0.0035 „
C.	0.1202 „	1.0 „	—	52 „ 1:1	0.1071 „	0.0131 „
D.	0.7558 „	0.1 „	—	28 „ konz.	0.7369 „	0.0189 „
E.	0.2483 „	0.1 „	—	20 „ „	0 2359 „	0.0124 „

Die Resultate ergeben beträchtliche Verluste an Cäsium, die offenbar nicht allein von dem Volumen der Lösung abhängen, sondern wohl hauptsächlich beim Auswaschen eintreten, da ja die gröfseren Mengen auch gröfsere Totalverluste aufweisen, als kleinere Mengen.

Sind Cäsium und Rubidium zusammen in Lösung, so reifst der Niederschlag vom Cäsiumbleichlorid immer etwas Rubidiumsalz mit nieder, aufser wenn die Menge des letzteren sehr gering ist. Immerhin kann auch in einem solchen Niederschlage eine indirekte Bestimmung des Cäsiums vorgenommen werden, indem man den Niederschlag wägt und dann das Gesammtgewicht des Cäsium- und Rubidiumsulfates bestimmt. Es wurden zwei Versuche in dieser Richtung angestellt, bei denen aufser Rubidium noch Kalium, Natrium und Lithium in Lösung waren.

	A.	B.
Cs_2PbCl_6 angewandt	0.3561 g	0.1545 g
Rb_2PbCl_6 angewandt	0.2845 g	0.4101 g.

Zu beiden Proben wurden je 0.15 g Chlorkalium und Chlornatrium, 0.25 g Lithiumkarbonat und 0.1 g Chlorblei hinzugefügt. Sie wurden dann in kochender verdünnter Salzsäure gelöst, ungefähr das gleiche Volumen konzentrierte Säure hinzugesetzt und in die Lösung bis zum Erkalten Chlor eingeleitet.

	A.	B.
Volumen der Lösung	30 ccm	50 ccm.

Nach einigen Stunden wurden die Niederschläge auf Asbestfiltern in Goochschen Porzellantiegeln gesammelt, mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

	A.	B.
Cs_2PbCl_6 und Rb_2PbCl_6 gefunden	0.5621	0.4538.

Die Niederschläge wurden auf den Filtern mit heifsem Wasser behandelt, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, das Bleisulfat durch Filtration entfernt, die Filtrate zur Trockene verdampft, dann im Ammoniakstrom geglüht und die gemischten Sulfate gewogen.

	A.	B.
Cs_2SO_4 und Rb_2SO_4 gefunden	0.2826	0.2164

Zur Berechnung der Resultate wurden folgende Formeln verwendet:

(P = Gewicht von $Cs_2PbCl_6 + Rb_2PbCl_6$)
(S = Gewicht von $Cs_2SO_4 + Rb_2SO_4$)
Gewicht von $Cs = 5.095\ S - 2.301\ P$
Gewicht von $Rb = 2.006\ P - 3.801\ S$.

	A.	B.
Cäsium angewandt	0.1381	0.0599
Cäsium gefunden	0.1464	0.0584
Fehler bei Cäsium	0.0083 +	0.0015 —
Rubidium angewandt	0.0823	0.1186
Rubidium gefällt	0.0534	0.0876

Die Resultate zeigen, dafs eine annähernde Bestimmung von Cäsium auf diesem Wege bei Gegenwart aller Alkalimetalle ausgeführt werden kann. Ein Teil des Rubidiums bleibt beim Kalium, und diese beiden Metalle können zusammen als Platinchloridverbindungen und dann ihr Verhältnis indirekt bestimmt werden.

Die beschriebene Methode ist gut anwendbar zur Darstellung von reinem Cäsium und Rubidium aus Naturprodukten. Im folgenden sei die Methode angegeben unter der Voraussetzung, dafs alle Alkalimetalle als Chloride in konzentrierter wässeriger Lösung vorhanden sind:

Es wird zu der Lösung ein gleiches Volumen konzentrierter Salzsäure hinzugesetzt und jeder Niederschlag von Chlorkalium und Chlornatrium entfernt. Die Lösung wird nun etwas verdünnt, um ein weiteres Ausscheiden dieser Chloride zu verhindern, dann eine Lösung von Bleichlorid, erhalten durch Kochen von Bleioxyd mit einem grofsen Überschusse von Salzsäure, allmählich zugesetzt, während Chlor hindurchgeleitet wird, bis die Flüssigkeit erkaltet ist, und bis ein weiterer Zusatz von Bleichlorid keinen gelben Niederschlag mehr hervorbringt. Wie aus meinen Löslichkeitsbestimmungen hervorgeht, bleibt bei dieser Methode weniger als 1 g Rubidium und noch viel weniger Cäsium im Liter gelöst. Der Niederschlag ist gewöhnlich kaliumfrei. Um eine vollständige Reinigung des Cäsiums und Rubidiums herbeizuführen, wird der Niederschlag mit chlor- und bleichloridhaltiger Salzsäure ausgewaschen, dann wiederholt mit kleinen Portionen kochenden Wassers behandelt, bis er vollständig zersetzt ist, und die Lösung dem oben beschriebenen Verfahren nochmals unterworfen. Die gemischten Bleisalze werden mit heifsem Wasser zersetzt, das Filtrat zur Entfernung der Salzsäure zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird in heifsem Wasser gelöst,[1] das Blei durch Zusatz eines geringen Überschusses von Schwefelammonium ausgefällt und der Niederschlag abfiltriert. Die Lösung wird zur Trocknis gebracht, und nun besteht der Rückstand nur aus Cäsium-Rubidium- und Ammoniumchlorid.

Die folgenden Angaben über die Trennung und Reindarstellung von Cäsium und Rubidium geben keine neue Methoden; doch habe ich im Laufe der Untersuchung Erfahrungen gemacht, die auch anderen Forschern von Nutzen sein können. Ich nehme an, dafs mehr Rubidium als Cäsium in der Mischung ist. Wäre Cäsium vorherrschend, so ist es vorteilhafter, dieses Metall durch eine einfache Modifikation des Verfahrens zuerst zu entfernen.

Die gemischten Chloride von Cäsium und Rubidium werden in mindestens 5 Teilen konzentrierter Salpetersäure gelöst, die

[1] Kein Anteil dieses Rückstandes darf in der Annahme, dafs es Chlorblei sei, fortgeworfen werden, denn das Salz $CsPb_2Cl_5$ ist schwer löslich und gleicht dem $PbCl_2$.

ösung verdampft und erhitzt, bis der Überschufs an Salpetersäure ıtfernt ist. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und so viel xalsäure hinzugefügt, als dem doppelten Gewichte der ursprüng- :hen Chloride entspricht. Das Ganze wird zur Trocknis gebracht, ıd der Rückstand im Platintiegel geglüht, bis die Oxalate vollständig ı Karbonate übergeführt sind.[1] Die Karbonate werden in Wasser əlöst, die Lösung filtriert, mit einer gemessenen Lösung von Wein- iure genau neutralisiert, alsdann eine gleiche Menge Weinsäure inzugefügt und eingedampft, bis sie heifs gesättigt ist. Aus der ösung scheidet sich beim Erkalten saures weinsaures Rubidium ab, ıs mit wenig Wasser gewaschen und zwei- bis dreimal aus heifs əsättigter Lösung auf dieselbe Weise umkrystallisiert wird, bis es icht mehr das Spektrum von Cäsium zeigt.[2] Die vereinigten Mutter- .ugen vom sauren weinsauren Rubidium werden zur Trockne ver- ampft und im Platintiegel geglüht. Die Karbonate werden in hloride übergeführt und zu ihrer Lösung in Salzsäure (1 : 1) :ne Lösung von Antimontrichlorid in derselben Säure hinzu- əfügt, solange noch ein Niederschlag entsteht.[3] Der Niederschlag ird auf einem Filter gesammelt und mit Salzsäure gewaschen. m Spuren von Rubidium zu entfernen, wird der Niederschlag voll- :ändig durch allmähliches Behandeln mit kleinen Mengen heifsen Vassers zersetzt; dann wird Salzsäure und etwas Antimontrichlorid inzugesetzt, um die Fällung zu wiederholen. Der letzte Nieder- :hlag wird mit Salzsäure ausgewaschen; er zeigt im Spektroskop əwöhnlich kein Rubidium mehr. Das Cäsiumantimonchlorid wird it heifsem Wasser zersetzt und Schwefelwasserstoff in die Lösung əleitet. Das Filtrat von Schwefelantimon giebt beim Verdampfen :ines Cäsiumchlorid. Die Filtrate des Antimonsalzes werden von ntimon befreit, zur Trocknis verdampft und die Gemische von äsium- und Rubidiumchlorid, deren Quantität sehr gering sein ird, für weitere Reindarstellungen aufbewahrt.

Sheffield Scientific School. April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1893.

---

[1] Diese Methode, Alkalichloride in Karbonate überzuführen, stammt von L. Smith. *Amer. J. science* (*Sill.*) (2) **16**, 373.

[2] Methode von O. D. Allen. *Amer. J. science* (*Sill.*) (2) **34**, 367.

[3] Godeffroy. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **71**, 375.

Über einige eigentümliche Halogenverbindungen von Kalium und Blei.

Von

H. L. Wells.[1]

In einer der vorhergehenden Abhandlungen habe ich eine Reihe von Doppelchloriden von der Form M_2PbCl_6 ($M = NH_4$, K, Rb und Cs) beschrieben; es erschien mir daher wünschenswert, Versuche zur Darstellung entsprechender Bromide und Jodide anzustellen. Dahinzielende Untersuchungen, die mit den Metallen der Kaliumgruppe und mit Natrium ausgeführt wurden, ergaben die Unmöglichkeit, aufser beim Kalium Doppelbromide oder Jodide mit gröfserem Halogengehalt zu erhalten. Es ist ferner bemerkenswert, dafs das erhaltene Kaliumbleibromid und -jodid in seiner Zusammensetzung nicht dem Chloride entspricht. Das Mifslingen der Versuche, dem Kaliumsalze entsprechende Rubidium- und Cäsiumverbindungen zu erhalten, war ganz unerwartet; denn für gewöhnlich wächst die Unlöslichkeit, Beständigkeit und demgemäfs auch die Darstellungsmöglichkeit solcher Körper vom Kalium zum Cäsium. Die Erklärung für diese Anomalie ist wahrscheinlich darin zu suchen, dafs sehr konzentrierte Rubidium- und Cäsiumlösungen, die ein Bleihalogenid und das entsprechende Halogen enthalten, bei Bromiden und Jodiden nicht erhalten werden können, da sowohl Cäsiumtrijodid, wie die mit $PbBr_2$ und PbJ_2 gebildeten Doppelverbindungen, wenig löslich sind.

Die zu beschreibenden Verbindungen haben wahrscheinlich folgende Zusammensetzung

$$K_3Pb_2J_8\,4H_2O$$
$$K_3Pb_2Br_8\,4H_2O,$$

[1] Nach dem Manuskripte deutsch von A. Rosenheim.

die man auffassen kann als

$$3KJ.2PbJ_2.J.4H_2O \text{ und } 3KJ.2PbBr_2.Br.4H_2O.$$

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist wegen ihres geringen Gehaltes an überschüssigem Halogen aufserordentlich beachtenswert. Sie haben unter den bekannten chemischen Verbindungen kein Analogon.

Das Jodid $K_3Pb_2J_8.4H_2O$.

Dies Salz krystallisiert in glänzenden, schwarzen Prismen, die bisweilen 1—2 cm lang und 3—4 mm breit werden. Obgleich die Krystalle schöne prismatische Flächen haben, sind sie doch nie scharf begrenzt. Die Endflächen haben gewöhnlich faserige Struktur, als wenn die Krystalle aus zahlreichen kleinen, parallel gelagerten Krystallen bestehen. Zerdrückt man die Krystalle zwischen Papier, so zeigt sich, dafs sie Mutterlauge eingeschlossen halten. Das Salz scheidet sich aus fast-, oder aus ganz-gesättigten Lösungen von Jodkalium, die Bleijodid und Jod enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur langsam nach einigen Stunden, bisweilen erst nach einigen Tagen aus. Bei der Darstellung des Körpers kann man die Mengenverhältnisse von Bleijodid und Jod beträchtlich ändern, doch scheidet er sich nur aus ganz konzentrierter Jodkaliumlösung aus, und man erhält nur schwer Anschüsse, die nicht ganz mit Jodkaliumkrystallen durchsetzt sind. Das Salz ist luftbeständig, wird aber sofort von Wasser oder Alkohol zersetzt, so dafs es nicht ausgewaschen werden kann.

Sechs verschiedene Anschüsse, die auf das sorgfältigste ausgesucht und zwischen Papier getrocknet waren, wurden analysiert. In zwei Fällen wurde das Produkt während des Trocknens im Mörser schnell pulverisiert, doch hatte das keinen Einflufs auf seine Zusammensetzung. Die Resultate von 6 Analysen stimmen gut miteinander überein; aber nichtsdestoweniger mufs man aus später zu erörternden Gründen annehmen, dafs alle Produkte mit Jodkalium verunreinigt waren. Die faserige Struktur der Krystalle und die Konzentration der Mutterlauge machen die Wahrscheinlichkeit einer solchen Verunreinigung sehr grofs; jedoch wäre die Konstanz dieser Beimengung, wie sie durch die Analysen ausgedrückt wird, sehr beachtenswert im Hinblick darauf, dafs die verschiedenen Produkte in langen Zwischenräumen, während beinahe sechs Monaten unter verschiedenen Temperaturverhältnissen im Laboratorium dargestellt wurden.

Die Produkte waren unter folgenden Bedingungen erhalten:

	KJ	PbJ_2	J	Volumen
A.	450 g	30 g	15 g	?
B.	425 „	30 „	50 „	450 ccm
C.	445 „	40 „	70 „	470 „
D.	445 „	40 „	100 „	470 „
E.	445 „	40 „	150 „	460 „
F.	200 „	15 „	15 „	200 „

Sie ergaben folgende Analysenresultate:

	K	Pb	J	H_2O
A.	9.31	22.03	64.00	4.69 = 100.03
B.	9.25	22.30	—	4.81
C.	9.07	22.03	63.98	4.89 = 99.97
D.	9.21	21.98	64.09	4.71 = 99.99
E.	9.20	22.13	64.17	—
F.	9.27	22.02	63.84	—

Bei diesen Analysen wurde ebenso, wie bei den folgenden, das Wasser direkt durch Wägung im Chlorcalciumrohr bestimmt. Die anderen Bestimmungen wurden ausgeführt, wie es in meiner Abhandlung über Bleitetrachlorid ausgeführt ist. Die angeführten Analysen stimmen beinahe auf die Formel $K_9Pb_4J_{19} + 10H_2O$; jedoch wird weiterhin bewiesen, daſs die wahrscheinliche Formel der reinen Verbindung $K_3Pb_2O_8 + 4H_2O$ ist. Für diese berechnet sich: $K = 7.25$, $Pb = 25.56$, $J = 62.74$, $H_2O = 4.45$, und wenn das wirklich die wahre Zusammensetzung des Salzes ist, so müſste man annehmen, daſs die analysierten Produkte mit ca. 16.5% Jodkalium verunreinigt wären und daſs auſserdem noch ein Überschuſs von Wasser da wäre, möglicherweise bedingt durch die hygroskopischen Eigenschaften dieses Salzes.

Hervorzuheben ist nun, daſs die Produkte unter Zusatz sehr wechselnder Mengen von Jod dargestellt waren, und daſs sicherlich, wie die sorgfältige Untersuchung ergab, kein $KPbJ_3 + 2H_2O$, oder eine ähnliche Verbindung beigemengt war. Die angewandte Menge an Jodblei war verhältnismäſsig gering, ein groſser Teil davon hatte sich an der Bildung besagten Salzes beteiligt, also konnte eine Beimengung im Wesentlichen nur Jodkalium sein. Hieraus geht klar hervor, daſs, da das Salz sich nicht zersetzte und die Analysen trotz der wechselnden Mengen dieser Beimengung in Lösung einen konstanten Jodgehalt ergaben, die Analysen das wahre Verhältnis von Bleijodid zu freiem Jod in der reinen Verbindung angegeben haben müssen. Das Verhältnis ist nun $2PbJ_2 : J$, sowohl in der Formel $K_9Pb_4J_{19}$ wie in $K_3Pb_2J_8$.

Das Bromid $K_3Pb_2Br_8 . 4H_2O$.

Diese Verbindung besteht aus dunkelbraunen, festen, scharf begrenzten Prismen, die keine Neigung zeigten, Mutterlauge einzuschliefsen, wie das Jodid. Das Salz ist leicht darzustellen, krystallisiert gut, ist aber äufserst unbeständig. An der Luft wird es sofort unter Abgabe von Brom weifs; dagegen ist es beständig in einer stark mit Bromdämpfen durchsetzten Atmosphäre, in welcher man es auf Papier trocknen kann. Das Salz ist ohne wesentliche Zersetzung in einem geschlossenen Wägerohr abwägbar, wenn man in einem kühlen Raume schnell arbeitet.

Drei Anschüsse des Doppelsalzes wurden analysiert. A und B waren dargestellt worden, indem 20 ccm Brom zu 400 ccm einer kalten gesättigten Lösung von Bromkalium und Bleibromid gegeben wurden, und die Lösung über Nacht stehen blieb. C wurde ebenso gewonnen; nur waren 30 ccm Brom angewendet.

	Gefunden			Berechnet für $K_3Pb_2Br_8 . 4H_2O$
	A	B	C	
Kalium	10.33	10.41	10.24	9.43
Blei	32.05	31.90	32.49	33.30
Brom	51.96	52.15	52.05	51.48
Wasser	—	5.59	5.28	5.79
		100.05	100.06	100.00

Die Analysen stimmen in Anbetracht der Unbeständigkeit der Verbindung, so gut wie erwartet werden konnte, auf die Formel. Sie ergeben fast genau ein Atom freies Brom auf zwei Atome Blei, so dafs die Verbindung sicherlich in sehr nahen Beziehungen zum Jodide steht, wenn sie ihm nicht ganz entspricht.

Die gute Krystallisationsfähigkeit des Bromides und die Beständigkeit des Jodides liefsen es als möglich erscheinen, dafs, wenn die Verbindungen wirklich, wie angenommen, analog war, isomorphe Mischungen erhältlich wären, welche die guten Eigenschaften beider vereinigten, die hinlänglich gut krystallisierten und beständig genug wären, um genaue Analysenresultate zu ergeben. Es waren thatsächlich leicht, gut krystallisierende, isomorphe Mischungen zu erhalten, und es zeigte sich, dafs selbst ein geringer Jodgehalt die Beständigkeit der Verbindung sehr erhöhte. Wurde eine Verbindung dargestellt aus einer Lösung, die freies Brom und Jod fast im Atomverhältnisse (BrJ) enthielt, so wurde ein fast ganz beständiges, hellrotes Salz erhalten. Die Farbe dieser Verbindung war durchaus kein Zwischending zwischen dem schwarzen Jodid und dem dunkelbraunen

Bromid: jedoch war es — die analysierten Produkte enthielten ca. 23 Atome Brom auf 1 Atom Jod — nicht wahrscheinlich, dafs irgend ein bestimmtes Verhältnis zwischen den beiden Halogenen existiere. Es wäre merkwürdig, dafs eine so geringe Beimengung von Jod einen so grofsen Einflufs auf die Farbe und die Beständigkeit der Verbindung ausüben sollte; doch mufs darauf hingewiesen werden, dafs in diesen Verbindungen nur ein Achtel der Halogene im Überschufs vorhanden ist, und dafs, wenn das ganze Jod in dieser Art in der Verbindung vorhanden ist, es ein Drittel des Überschusses bildet.

Die Anschüsse A und B haben eine dunkle Bronzefarbe. Sie waren nacheinander gewonnen worden, indem Brom zu einer konzentrierten Lösung von Jodkalium, die Jodblei enthielt, zugesetzt wurde. Die genauen Versuchsbedingungen waren unbekannt, doch ist es wahrscheinlich, dafs nicht genügend Brom gebraucht war, um alles Jod in der Lösung in Freiheit zu setzen. Diese Produkte waren offenbar ebenso beständig wie das Jodid.

C und D waren nacheinander dargestellt, indem der Bromzusatz zu einer ähnlichen Lösung so lange fortgesetzt wurde, bis der Farbenumschlag zeigte, dafs alles freies Jod in BrJ übergeführt sei. Diese Salze waren rot. Eine Analyse der Mutterlauge von D ergab $KBr = 31.3$, $PbBr_2 = 1.8$, $Br = 6.7$, $J = 8.3$, H_2O (Differenz) $= 51.9$.

E wurde gewonnen, indem 31 g Brom zu 430 g der oben erwähnten, analysierten Lösung zugesetzt wurden. Dieser Anschufs war auch rot, jedoch nicht ganz so hellfarbig und auch nicht so beständig wie die anderen. Der Zusatz von Brom wurde fortgesetzt, bis weniger beständige Anschüsse — fast reines Bromid — erhalten wurden. Sie wurden nicht analysiert.

Die Analysen der fünf Anschüsse ergaben

	K	Pb	Br	J	H_2O	
A.	9.41	31.57	41.40	12 06	5.09 =	99.53
B.	9.24	31.55	39.27	14.57	—	
C.	9.90	32.88	48.66	3.40	5.24 =	100.08
D.	9.99	32.74	48.70	3.30	5.02 =	99.75
E.	10.24	32.26	49.97	2.07	—	

Hieraus ergeben sich folgende Verhältnisse:

	K :	Pb :	Br + J :	H_2O
A.	1.57	1	3.99	1.83
B.	1.55	1	3.99	—
C.	1.59	1	4.00	1.82
D.	1.61	1	4.00	1.76
E.	1.68	1	4.16	—

Die Formel $K_3Pb_2(BrJ)_8 . 4H_2O$ verlangt das Verhältnis.

K	: Pb	Br + J	H_2O
1.50	1	4.	2.

Die Analysen stimmen gut auf diese Formel, nur ist der Wassergehalt etwas zu niedrig. Obgleich $3^1/_2$ Molekule Wasser besser auf die Analysen passen würde, als 4, erscheint doch die letztere Zahl wahrscheinlicher, da die Analysen des Jodides etwas über 4 ergeben haben.

Man ersieht, dafs diese Salzmischung der Zusammensetzung des Bromides entspricht. Die analoge Bildungsweise des Jodides, die gleichen Verhältnisse von Blei zu überschüssigem Halogen in dem Jodid und dem anderen Produkte, und endlich die Existenz dieses Salzgemisches machen es unzweifelhaft, dafs das analysierte Jodid gleichmäfsig verunreinigt war und dafs die reine Verbindung analog den anderen Salzen aufzufassen ist. Diese Ansicht wurde bestätigt durch die krystallographische Untersuchung des Jodides und des roten Bromojodides, die Prof. S. L. Penfield gütigst ausgeführt hat. Er fand, dafs beide Salze tetragonal in Prismen krystallisierten. Leider sind die Jodidkrystalle nicht scharf begrenzt, so dafs eingehendere Vergleichungen beider Salze ausgeschlossen sind.

Die Natur dieser eigentümlichen Salze ist noch nicht aufgeklärt. Sind sie wasserhaltige „Doppelsalze", so mufs man die Existenz höherer Halogenverbindungen, wie Pb_2J_5 oder K_3J_4, annehmen. Leiten sie sich von Verbindungen wie PbJ_4 oder KJ_3 ab, so müssen sie als wasserhaltige „Tripelsalze" aufgefafst werden.

Sheffield Scientific School, April 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1893.

Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

Arthur Rosenheim.

I. Mitteilung.

Verhalten der Oxalsäure und ihrer Salze gegen Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure.

Im Jahre 1837 beobachtete Biot[1] im Verlauf seiner grundlegenden Versuche über die Polarisationserscheinungen den grofsen Einflufs, welchen Borax oder Borsäure auf das Drehungsvermögen von Weinsäurelösungen ausüben. Er studierte[2] diese Erscheinung eingehend, stellte ihre Gesetzmäfsigkeit fest und folgerte aus den Resultaten, dafs Borsäure mit Weinsäure in Lösungen molekulare Verbindungen in wechselnden Verhältnissen eingehe, und dafs mithin das physikalische Phänomen durch eine chemische Einwirkung der anorganischen inaktiven Säure auf die Konstitution des organischen aktiven Körpers hervorgerufen werde.

Pasteur[3] zeigte weiterhin, dafs auch andere Körper, wie Äpfelsäure, Zucker etc., dasselbe Verhalten gegen Borsäure zeigten, und H. Landolt[4] bewies, dafs es sich sogar zu analytischen Zwecken verwerten lasse. Er bestimmte den Gehalt verdünnter Borsäurelösungen aus der Drehung, welche konstante Mengen Weinsäure bei der Auflösung in denselben hervorbringen.

In neuerer Zeit untersuchte Gernez[5] eine grofse Anzahl ähnlicher Fälle; er studierte die Einwirkung zahlreicher wolfram- und molybdänsaurer Salze auf das Drehungsvermögen gelöster Äpfelsäure, Weinsäure, auf Mannit etc., bestimmte die Verhältnisse, nach welchen sich den beobachteten Drehungen entsprechend die Körper in

---

[1] *Memoires de l'Academie* **16**, 229.

[2] Zusammenfassung aller Resultate. *Ann. Chim. Phys.* [3], **59**, 206—326.

[3] *Ann. Chim. Phys.* [3], **59**, 243. — [4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 191.

[5] *Compt. rend.* **104**, 783; **105**, 803; **106**, 1527; **108**, 942; **109**, 151, 769; **110**, 529, 1365; **111**, 792; **112**, 226, 1360 u. s. w.

wässeriger Lösung zu verbinden scheinen, und fand, dafs thatsächlich die Maxima der Drehungsänderungen ganz bestimmten molekularen Verhältnissen entsprechen, mithin in Lösungen bestimmte molekulare Verbindungen des organischen und anorganischen Körpers existieren müssen.

Zu ganz ähnlichen Folgerungen kam G. MAGNANINI im Laufe verschiedener physikalisch-chemischer Untersuchungen. Das elektrische Leitungsvermögen wässeriger Lösungen von Weinsäure und von anderen Oxysäuren wird durch Zusatz von Borsäure stark erhöht. Dieses Verhalten der Oxysäuren ist ein so allgemeines, dafs es als charakteristische Reaktion für diese Körperklasse angewendet werden kann, und zwar kommt MAGNANINI zu dem Resultat, dafs eine Vermehrung der Leitfähigkeit solcher Säuren eintritt, die mindestens ein Hydroxyl zur Karboxylgruppe in α-Stellung, bezw. in aromatischen Verbindungen in o-Stellung haben. Für anders konstituierte Säuren tritt in der Regel keine Erhöhung des Leitvermögens ein mit Ausnahme derjenigen aromatischen Oxysäuren, in welchen zwei oder mehr Hydroxyle zu einander in o-Stellung sich befinden.

Lassen es nun alle diese physikalischen Beobachtungen als unzweifelhaft erscheinen, dafs anorganische Metallsäuren, wie Borsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure, auf gewisse organische Säuren chemisch reagieren, so liegen doch noch keine Versuche vor, diese Reaktionen chemisch zu untersuchen, die Körper, deren Vorhandensein in Lösung aus obigen Arbeiten gefolgert wurde, zu isolieren und ihre Natur festzustellen. Es sind zwar schon seit längerer Zeit Verbindungen dieser Art bekannt, so z. B. solche der Oxalsäure mit Sb_2O_3,[2] As_2O_3[3] und den schwachen Säuren PtO_2[4] und Al_2O_3,[5] ferner der Weinsäure mit B_2O_3[6] und Sb_2O_3,[7] Zitronensäure mit B_2O_3;[8] jedoch sind dieselben teilweise nicht gut charakterisiert wie die Borzitronensäure, dann aber ist der Reaktionsverlauf bei ihrer Bildung nicht systematisch untersucht und infolgedessen auch nicht festgestellt, in welcher Beziehung sie zu der Konstitution der

---

[1] *Atti. d. R. Acc. d. Lincei. Rndtc.* [1890] 260—266. — *Gazz. chim.* **20**, 428—458; **21**, 2, 134—141, 215—221; **22**, 1, 541—558

[2] SOUCHAY und LENSSEN. *Lieb. Ann.* **108**, 308; **105**, 245. — N. SVENSSEN. *Berichte* **8**, 314. — LUNDS *Univers. Arskarift.* 1867.

[3] SOUCHAY und LENSSEN. *Lieb. Ann.* **105**, 255. — [4] SÖDERBAUM. *Bl.* **45**, 88.

[5] COLLIN, *Berichte* **8**, 315. — [6] DUVE, *J. B.* [1869] 540.

[7] EVANS *Berichte* **16**, 2381 und zahlreiche andere.

[8] SCHEIBE, *J. B.* [1879] 664.

organischen Säure stehen. Endlich erscheint es zweifelhaft, ob die bisher gebräuchliche chemische Auffassung der Verbindungen als Salze der organischen Säuren oder als Doppelsalze der organischen und anorganischen Säuren berechtigt ist, ob dieselben nicht vielmehr den „komplexen“ anorganischen Säuren entsprechend als kondensierte[1] Verbindungen aufzufassen sind, wofür sowohl ihre den „komplexen“ Säuren gleiche Bildungsweise, wie auch vor allem der Umstand zu sprechen scheint, dafs in ihnen manche charakteristische Reaktionen der Komponenten verdeckt[2] sind: es sei hier nur an das abweichende Verhalten des Brechweinsteins von anderen Antimonverbindungen erinnert.

Zweck der in folgendem begonnenen Versuche war es: 1. festzustellen, auf welche organischen Säuren wirken die anorganischen Metallsäuren ein, und wie verläuft die Reaktion? 2. möglichst die Körper zu isolieren, deren Existenz in Lösungen aus den oben citierten physikalisch-chemischen Arbeiten gefolgert werden mufste, und das Verhalten der isolierten Körper zu untersuchen. Dem ersten Teile dieser Aufgabe ist in vorliegender Arbeit näher getreten.

I. Qualitatives Verhalten anorganischer Metallsäuren gegen organische Säuren.

Hierüber finden sich in der Litteratur nur sehr vereinzelte und zerstreute Angaben. Lange bekannt sind zahlreiche „Reaktionsbehinderungen“ durch organische Säuren, so das Verhalten von Antimonsäure und antimoniger Säure gegen Weinsäure, das der Wolframsäure bei Anwesenheit von Oxalsäure, Weinsäure[3] und verschiedene andere in analytischen Handbüchern angegebene Reaktionen. Berzelius hat bei seinen gründlichen Untersuchungen über die verschiedensten Elemente auch das qualitative Verhalten der sauren Oxyde gegen einige organische Säuren geprüft und erwähnt unter anderen oxalsaure, weinsaure, essigsaure, bernsteinsaure Molybdänsäure.[4] In allerneuester Zeit hat J. Stahl,[5] Molybdänsäure „als Farbenreagens auf gewisse aromatische Oxykörper“ empfohlen.

---

[1] Vergl. C. Friedheim: Zur Geschichte der kondensierten (komplexen) anorganischen Säuren. *Diese Zeitschr.* **3**, 254.

[2] Vergl. W. Ostwald: Zur Disszoiationstheorie der Elektrolyte. *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 599—600.

[3] Vergl. Rose-Finkener, *Analyt. Chem.* **1**, 513, 522 etc.

[4] *Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl. **3**, 1044.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 1600.

Er giebt an, dafs Molybdänsäure und molybdänsaures Ammon beim Kochen mit solchen aromatischen Körpern, welche zwei Hydroxylgruppen in o-Stellung zu einander haben, eine intensiv gelbe bis rotbraune Färbung ergeben, während bei anderen Körpern, welche die Gruppen nicht in o-Stellung enthalten, die Reaktion ausbleibt. Dieselbe erklärt sich durch die leichte Oxydierbarkeit der Orthooxyverbindungen, wobei Molybdänsäure als oxydierendes Agens in niedere rot und braun gefärbte Oxyde übergeführt wird.

Um nun systematisch zu prüfen, welche organischen Säuren auf die Metallsäuren einwirken, wurden Versuche über das Verhalten von Wolfram- und Molybdänsäure angestellt. Borsäure, die nach den physikalisch-chemischen Versuchen am leichtesten Verbindungen einzugehen scheint, war wegen ihrer Löslichkeit in Wasser natürlich nicht geeignet; Wolframsäure und Molybdänsäure dagegen, die nach den Versuchen von GERNEZ sich ebenso wie Borsäure verhalten, konnten angewendet werden, da Wolframsäure in Wasser vollständig unlöslich und selbst in verdünnten Mineralsäuren sehr wenig löslich ist, und auch Molybdänsäure sich fast gar nicht in Wasser löst.

Wolframsäure wurde aus reinem, mehrfach umkrystallisiertem wolframsauren Ammon in der Siedehitze durch Salzsäure und Salpetersäure gefällt, der eidottergelbe Niederschlag durch sehr häufiges Dekantieren mit heifsem Wasser ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet. Die verwendete Säure enthielt ca. 8% Wasser. Zu den Reaktionen mit Molybdänsäure wurde ein sehr reines Präparat von E. Merck in Darmstadt verwendet. Die Säure darf keine krystallinische Struktur zeigen, da geschmolzene Säure wegen ihrer grofsen Unlöslichkeit alle nassen Reaktionen sehr erschwert.

Versuche mit einbasischen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure etc., ergaben, wie zu erwarten war, ein negatives Resultat; Wolframsäure wurde gar nicht, Molybdänsäure ganz unbeträchtlich gelöst. Ebensowenig wirkte Benzoesäure ein.

Zweibasische Säuren: Oxalsäure löst Wolframsäure in beträchtlichen Mengen auf und giebt schliefslich eine gelbliche, etwas grün fluorescierende Lösung, die offenbar kolloidale Wolframsäure enthält, und aus der dieselbe erst durch längeres Kochen mit Salpetersäure, viel schwerer durch Salzsäure ausgefällt werden kann. Molybdänsäure wird von Oxalsäure schnell aufgelöst, und zwar geht auf 1 Mol. Oxalsäure 1 Mol. Molybdänsäure in Lösung. Malonsäure greift Wolframsäure gar nicht, Molybdänsäure sehr wenig an; Bernsteinsäure und Phtalsäure verhalten sich ebenso.

Zwei- und mehrbasische Oxysäuren: Äpfelsäure. Weinsäure, Zitronensäure lösen Wolframsäure zwar nicht so stark wie Oxalsäure, aber doch in beträchtlichen Mengen auf und geben ebenfalls fluorescierende Lösungen. Molybdänsäure wird in sehr beträchtlichen Mengen gelöst.

Einbasische Oxysäuren: Glykolsäure, Milchsäure verhalten sich zu Wolframsäure und Molybdänsäure wie Oxalsäure, lösen aber weit geringere Mengen. Salicylsäure greift Wolframsäure wenig an, löst aber beträchtliche Mengen von Molybdänsäure, wogegen *m*- und *p*-Oxybenzoesäure auch auf Molybdänsäure fast gar nicht einwirken.

Wie aus diesen Reaktionen hervorgeht, werden die sauren Metalloxyde Wolframsäure und Molybdänsäure von denjenigen einbasischen Oxysäuren der Fettreihe angegriffen, welche die Hydroxylgruppe in α-Stellung enthalten, ferner von denjenigen zwei- und einbasischen Oxysäuren, in denen mindestens ein Hydroxyl eine α-Stellung einnimmt, und von Oxalsäure. Die Versuche mit aromatischen Säuren können wegen der geringen Löslichkeit derselben in Wasser und der schweren Angreifbarkeit der Metallsäuren von verdünnten Säurelösungen nicht als entscheidend betrachtet werden; doch scheint das Verhalten der Molybdänsäure gegen die Oxybenzoesäuren dafür zu sprechen, dafs nur die *o*-Oxysäuren, nicht aber die *m*- und *p*-Säuren reagieren.

Diese Resultate stimmen vollständig mit den oben angeführten Ergebnissen von Magnanini überein; was dort physikalisch für die Borsäure nachgewiesen ist, bestätigen hier qualitative Reaktionen mit ähnlichen Verbindungen, und es ergiebt sich nun auf Grund der schönen Untersuchungen von Ostwald[1] über chemische Verwandtschaft, dafs die Einwirkung lediglich von der gröfseren oder geringeren Avidität der organischen Säuren abhängig ist. Wie Ostwald gezeigt und an der angeführten Stelle begründet hat, übertrifft die Affinitätsgröfse der Oxalsäure um Vieles die der höheren Homologen, die Affinitätsgröfse der α-Oxysäuren und *o*-Oxysäuren die der Isomeren u. s. w.

Konnte hieraus geschlossen werden, dafs die organischen Säuren die Metallsäuren auflösen, indem einfach salzartige Verbindungen, z. B. oxalsaure Wolframsäure, weinsaure Molybdänsäure etc., gebildet werden, so war doch zu untersuchen, ob diese Körper nicht den

[1] *Journ. pr. Chem.* **32**, 300; **33**, 352. — *Lehrb. d. allgem. Chem.* 1. Aufl. **2**, 847 ff.

komplexen anorganischen Säuren in ihrem Verhalten entsprechen, ob ihre Basicität z. B. von dem organischen oder anorganischen Bestandteil bestimmt wurde. Es wurde deshalb die Einwirkung von Wolframsäure und Molybdänsäure auf organische Säuren und ihre Salze zunächst auf Oxalate eingehend quantitativ studiert.

II. Einwirkung von Wolframsäure auf Oxalsäure und Oxalate.

Zu einer siedenden Lösung von Oxalsäure wurde in einer Platinschale gefällte reine Wolframsäure in kleinen Mengen allmählich hinzugesetzt. Dieselbe löste sich zuerst klar auf; bei weiterem Zusatz trat dann eine milchige Trübung der Flüssigkeit ein. Nichtsdestoweniger wurde unter Zusatz eines noch gröfseren Überschusses von Wolframsäure das Kochen noch mehrere Stunden fortgesetzt und dann das Reaktionsprodukt zum Absetzen der überschüssigen Wolframsäure, die sich nicht filtrieren läfst, ungefähr 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Hauptmenge der Wolframsäure zu Boden geschlagen, und die darüberstehende Lauge wurde vorsichtig abgehoben. Diese zeigte nun, wie schon oben erwähnt, vollständig die Eigenschaften einer kolloidalen Lösung; die Flüssigkeit war vollständig durchsichtig trotz milchiger Trübung; bei durchfallendem Lichte erschien sie gelb, bei auffallendem zeigte sie eine grünlich-gelbe Fluorescenz; sie enthielt, wie sich bei längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure und noch besser bei Erhitzen mit Salpetersäure zeigte, bedeutende Mengen Wolframsäure. Trotzdem eine Lösung ungefähr vier Monate lang ruhig stehen blieb, um eventuell die sehr fein verteilte Wolframsäure zum Absetzen zu bringen, war doch nicht die geringste Veränderung zu konstatieren, und zeigte sich in dem Gefäfs auch nicht der kleinste Bodensatz. Wurde die Lösung eingeengt, so krystallisierte zunächst Oxalsäure aus, und dann schied sich unter vollständiger Zersetzung Wolframsäure ab. Da auf diese Weise keine Verbindung isoliert werden konnte, so wurde in der Lösung das Verhältnis der Wolframsäure zur Oxalsäure bestimmt. Es zeigte sich, dafs 1 l auf ca. 18 g C_2O_3 8g WO_3 enthielt. Dies entspricht keinem annehmbaren molekularen Verhältnisse (1 Mol. C_2O_3 : 0.15 Mol. WO_3), und ergab sich hieraus, dafs die offenbar in Lösung vorhandene Verbindung nur bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von Oxalsäure beständig sei. Zahlreiche Wiederholungen des Versuches führten zu denselben Resultaten.

In einer Lösung von **neutralem oxalsauren Kali** löste sich Wolframsäure bei allmählichem Zusatz zuerst klar auf, später bildete sich eine milchige Trübung, und allmählich setzte sich in der digerierten Flüssigkeit ein schleimiger weifser Körper — wie sich weiterhin zeigte, Wolframsäurehydrat mit einem kleinen Alkaligehalte — ab. Die klare, darüberstehende Lösung wurde noch warm abfiltriert; beim Einengen, meist aber schon beim Erkalten, schieden sich aus ihr mikroskopische weifse Täfelchen ab, die sich als Krusten sehr fest an die Wände des Krystallisiergefäfses ansetzten. Der Körper ist aufserordentlich schwer löslich in Wasser, läfst sich unzersetzt umkrystallisieren, reagiert sauer, giebt beim Kochen mit starker Salzsäure sofort, beim Kochen mit Schwefelsäure erst nach langer Zeit oder nach Zerstörung der Oxalsäure einen Niederschlag von Wolframsäure. Zur Analyse des Salzes wurde in einer Portion die Wolframsäure und Oxalsäure durch Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd ausgefällt, durch Glühen im gewogenen Porzellantiegel Quecksilber und Oxalsäure vertrieben und die reine Wolframsäure gewogen. In dem Filtrat wurde nach Ausfällung des Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoffs das Kali als Sulfat gewogen. Oxalsäure wurde in besonderen Portionen mit Permanganat titriert. Die Analysen führten zu der Formel:

$$K_2O\ WO_3\ C_2O_3 + H_2O.$$

1.3157 g	Substanz ergaben	0.5533 g K_2SO_4	= 22.71 % K_2O,
0.8644 g	„	0.3645 g K_2SO_4	= 22.78 % K_2O,
1.3157 g	„	0.7317 g WO_3	= 55.61 % WO_3,
0.8644 g	„	0.4797 g WO_3	= 55.05 % WO_3,
0.1850 g	„	0.0323 g C_2O_3	= 17.45 % C_2O_3,
0.2142 g	„	0.0372 g C_2O_3	= 17.38 % C_2O_3.

		Berechnet:	Erhalten:	
K_2O	= 94	22.59 %.	22.71	22.78.
WO_3	= 232	55.76 %.	55.61	55.50.
C_2O_3	= 72	17.30 %.	17.45	17.38.
H_2O	= 18	4.35 %.		
	416	100.00.		

Die Formel und die Entstehungsweise der Verbindung würden es gestatten, dieselbe als Doppelsalz von Kaliumdiwolframat und Kaliumdioxalat aufzufassen: $KHWO_4\ KHC_2O_4$ oder verdoppelt $K_2O2WO_3 + K_2O\ 2C_2O_3 + 2H_2O$. Eine solche Verbindung müfste die Reaktionen der Komponenten zeigen: es müfste Wolframsäure in der Kälte durch alle Mineralsäuren ausgefällt werden, und auch die

genschaften des sauren Oxalats müfsten hervortreten. Nun hatte h im Anschlusse an eine früher ausgeführte Arbeit[1] ergeben, fs Oxalsäure selbst und ebenso saure Oxalate beim Kochen mit nadinsäurehydrat oder Anhydrid sofort, indem sie selbst zu hlensäure oxydiert werden, ihrerseits die Vanadinsäure zu Vanadyl luzieren und eine tiefblaue Lösung von oxalsaurem Vanadyl geben. Neutrale Oxalate aber, d. h. diejenigen Körper, in denen Wasserstoffatome beider Karboxylgruppen durch Metalle oder dikale ersetzt sind, lösen beim Kochen Vanadinsäure mit tiefber Farbe auf unter Bildung eigentümlicher Verbindungen, auf weiterhin zurückgekommen wird, und erst, wenn mit einem sehr fsen Überschufs an Vanadinsäure lange Zeit gekocht wird, tritt r eine gelinde Reduktion ein. Vorliegender Körper zeigte letzteres rhalten; es war mithin ausgeschlossen, dafs er saures Oxalat hielt, beide Wasserstoffatome der Oxalsäure mufsten besetzt sein, d er stellte sich demnach als ein Kondensationsprodukt des ren Oxalates mit dem in freiem Zustande noch nicht bekannten wolframate dar. Er hatte mithin die Konstitution:

$$\begin{array}{l} COO - WO_2 - OK \\ | \\ COO - K \end{array} + H_2O.$$

Wolframsäure entzog dem neutralen Oxalate Basis unter Bildung Biwolframat und saurem Oxalat, und beide Körper vereinigten h sofort zu obiger Verbindung.[2] Sie war mithin das Salz einer ndensierten Wolframoxalsäure, und damit stimmen auch die alitativen Reaktionen überein: nur durch starke Säuren wird der rper unter Abscheidung von Wolframsäure sofort zersetzt — wächere Säuren setzen zunächst die Wolframoxalsäure in Freiheit — l erst nach Zerstörung der Oxalsäure wird Wolframsäure ausgefällt.

Gegen diese Beweisführung konnte der Einwand erhoben werden, fs die Reaktion zwischen saurem Oxalat und Vanadinsäure durch Gegenwart eines Wolframates lediglich „behindert“ werde, und s daraus noch nicht folge, dafs der Körper in seiner Konstitution klich den neutralen Oxalaten entspreche. War dem so und lag r lediglich eine sogenannte Reaktionsbehinderung vor, so konnte selbe nicht abhängig sein von dem Verhältnis, in dem saures alat und Wolframat in der Lösung war, sie mufste sich auch

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 313.

[2] Vollständig entsprechend den von Friedheim gewonnenen Ergebnissen Arsenmolybdänsäure. *Diese Zeitschr.* 2, 315.

zeigen, sobald mehr Oxalat gegenwärtig war, als die Bildung des Körpers $K_2O\ WO_3\ C_2O_3$ verlangte. Enthielt nun die Lösung den geringsten Überschufs an Oxalat, so trat sofort eine Reduktion der Vanadinsäure ein, und das blaue Vanadyl ergab mit der von dem Wolframoxalat gelb gelösten Vanadinsäure eine intensive Grünfärbung.

Seiner Konstitution entsprechend wurde der Körper synthetisch in guter Ausbeute erhalten, wenn 1 Mol. saures Kaliumoxalat mit der für 1 Mol. berechneten Menge einer Schmelze von $K_2CO_3 + 2WO_3$ gekocht wurde.

Analoge Versuche zur Gewinnung der entsprechenden Natron- und Ammoniumsalze führten zu den erwarteten Ergebnissen. Aus den mit Wolframsäure abgesättigten Lösungen der betreffenden Salze wurden allerdings erst bei starker Konzentration und in weit geringerer Ausbeute als beim Kalisalze die demselben entsprechenden Körper gewonnen. Sie glichen dem Kalisalze vollständig in ihren Reaktionen, zeichneten sich aber im Gegensatz zu demselben durch ihre sehr grofse Löslichkeit aus. Die Analysenresultate des Natronsalzes — das Ammoniumsalz wurde nur in sehr geringer Ausbeute erhalten — führten zu der Formel

$$Na_2O\ WO_2\ C_2O_3 + 3H_2O.$$

1.7604 g	Substanz ergaben	0.5853 g Na_2SO_4	= 14.76% Na_2O.
1.7604 g	„	0.9737 g WO_2	= 55.03% WO_2.
0.1655 g	„	0.0288 g C_2O_3	= 17.40% C_2O_3.
0.2405 g	„	0.0417 g C_2O_3	= 17.32% C_2O_3.

	Berechnet:		Erhalten:	
Na_2O	= 62	14.76%	14.76	
WO_2	= 232	55.24%	55.03	
C_2O_3	= 72	17.12%	17.40	17.32
$3H_2O$	= 54	12.88%		
	420	100.00		

Bei sauren Oxalaten verliefen die Absättigungsversuche mit Wolframsäure äufserlich ebenso wie bei den neutralen Salzen. Es wurden in den siedenden Lösungen der Salze erst bedeutende Mengen der anorganischen Säure gelöst, schliefslich setzte sich weifses Säurehydrat ab. Aus der Lösung des Kalisalzes schieden sich zunächst gelatinöse Krusten aus, die zwar Wolframsäure, Oxalsäure und Basis enthielten und am Lichte unter intensiver Violettfärbung durch gebildetes Wolframoxyd sich stark reduzierten, aber bei der Analyse keine konstante Zusammensetzung zeigten. Ebenso verhielten sich derbe Krystalle, die der zweite Anschufs brachte;

auch sie enthielten offenbar Wolframat; bei der Umkrystallisation ergaben sie nur saures Kaliumoxalat. Endlich schieden sich grofse Mengen weifser seidenglänzender Nadeln ab, die asbestartig zusammenhingen. Auch ihre Analyse führte zu keiner rationellen Formel; doch enthielten sie so bedeutende Mengen von Wolframsäure, dafs dieselben nicht als zufällige Beimengung angesehen werden konnten. Der Körper liefs sich umkrystallisieren, schied sich in derselben Gestalt wieder aus und zeigte nur einen Verlust an Wolframat. Solange er noch eine Spur Wolframat enthielt, hatte er den asbestartigen Habitus; sobald die letzte Menge Wolframsäure entfernt war, stellte er sich als reines saures Kaliumoxalat dar. Zahlreiche Analysen der verschiedenen Krystallisationen zeigten, dafs molekulare Mischungen von Kaliumbiwolframat mit saurem Kaliumoxalat vorlagen, dafs ihm also die Formel $x\,(K_2O\,2C_2O_3) + y(K_2O\,2WO_3)\;(x > y)$ zukomme. Es wird also durch die in geringer Menge vorhandene Beimengung (Biwolframat) der äufsere Habitus der Mischung bestimmt. Die Reaktion mit Vanadinsäure zeigte die Gegenwart von saurem Oxalat an, und zahlreiche synthetische Versuche ergaben, dafs diese Mischung sich immer aus Lösungen ausscheidet, die neben Kaliumbiwolframat einen gröfseren Überschufs Kaliumoxalat (mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. Biwolframat) enthielten.[1] Wolframsäure wirkt also auf saure Oxalate derartig ein, dafs sie ihnen Basis entzieht und Biwolframat bildet, welches sich jedoch in der stark sauren Lösung nicht mit dem sauren Oxalate kondensiert, sondern nur als molekulare Mischung mit ihm zusammen auskrystallisiert.

Analoge Versuche mit saurem Natrium und Ammoniumoxalat bestätigten diese Ergebnisse. Es wurden zwar bedeutende Mengen Wolframsäure gelöst, doch krystallisierte meist unverändertes Oxalat aus, die Wolframate, die offenbar viel leichter löslich und weniger beständig waren, als das entsprechende Kalisalz, blieben in der Mutterlauge und zersetzten sich beim weiteren Einengen unter Abscheidung von Wolframsäure.

III. Einwirkung von Molybdänsäure auf Oxalsäure und Oxalate.

Einige Verbindungen der Oxalsäure mit Molybdänsäure sind sind schon vor längerer Zeit von Péchard[2] dargestellt und be-

---

[1] Die an und für sich in Wasser unlösliche Schmelze $K_2O\,2WO_3$ löst sich bei Gegenwart eines Oxalates leicht auf. Die Verbindung $K_2O\,2WO_3$ ist für sich bisher noch nicht isoliert worden. — [2] *Compt. rend.* **108**, 1052.

schrieben, doch nicht auf ihre Konstitution hin untersucht worden. Er erhielt durch Absättigung einer Oxalsäurelösung mit Molybdänsäure eine aus schwach salpetersaurer Lösung schön krystallisierende Säure, der er die molekulare Formel $C_2H_2O_4\ MO_3 + H_2O$ giebt, und durch Neutralisation derselben mit Karbonaten ein Silber Baryt und Natronsalz, denen er in der Voraussetzung, dafs die Basicität der Verbindung nur von der Oxalsäure allein abhänge, die Konstitution $R_2C_2O_4\ MO_3 + x$ aq zuschreibt.

Es wurde zunächst die Péchardsche Säure wiederholt dargestellt. Mehrere Male gelang es, dieselbe nach den gegebenen Vorschriften zu erhalten. Eine Oxalsäurelösung wurde mit Molybdänsäure in der Siedehitze abgesättigt, die Lösung bis zur Sirupkonsistenz eingeengt und dann mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure aufgenommen. Es schieden sich alsdann die Krystalle der freien Säure aus. Zu wiederholten Malen jedoch gelang die Darstellung aus bisher noch nicht aufgeklärten Gründen nicht, trotzdem genau unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde. Es krystallisierte erst etwas Oxalsäure aus, dann schied sich aus sirupöser Lösung eine weifse, in Wasser leicht lösliche amorphe Verbindung von Oxalsäure und Molybdänsäure ab. Diese Erscheinung wird gegenwärtig noch weiter verfolgt.

Die Analyse der Péchardschen Säure bestätigte die Richtigkeit der angegebenen Zusammensetzung:

0.8505 g Substanz ergaben 0.4531 g MO_3 = 53.27 % MO_3,
0.1028 g „ „ 0.0274 g C_2O_3 = 26.68 % C_2O_3.

	Berechnet		Erhalten
MO_3 =	144	53.33 %	53.27 %
C_2O_3 =	72	26.66	26.68
$3H_2O$ =	54	20.01	—
	270	100.00	

Ihrer Zusammensetzung nach konnte die Säure die Konstitution eines sauren oder neutralen Oxalates haben. Beim Kochen mit Vanadinsäure trat keine Reduktion derselben ein; sie wurde überhaupt nicht angegriffen, und die Lösung blieb farblos; mithin konnte kein saures Oxalat vorliegen und der Körper hatte die Konstitution:

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>MO_2 + 3H_2O.$$

Diese Konstitution erklärt vielleicht auch ein eigentümliches, schon von Péchard beobachtetes Verhalten. Die Krystalle werden,

n direkten Sonnenlichte ausgesetzt, blau, ohne dafs ein Gewichts- 'lust eintritt, bekommen aber ihre ursprüngliche weifse Farbe im nkeln schnell wieder. Auf eine bleibende Reduktion kann diese scheinung nicht zurückgeführt werden, da sonst die Färbung be- ndig sein müfste; obige Konstitution läfst eine intramolekulare ılagerung von

$$C_2O_3MO_3 \quad \text{in} \quad 2CO_2MO_2,$$

h. oxalsaure Molybdänsäure in kohlensaures Molybdänoxyd

CO O\
| ⟩MO₂ in CO O O >M
COO/ CO O O

d umgekehrt nicht unwahrscheinlich erscheinen.

Einwirkung von MO_3 auf neutrale Oxalate: Aus r in der Siedehitze mit Molybdänsäure abgesättigten Lösung ı neutralem Ammoniumoxalat schieden sich beim Eindampfen ır schwer lösliche, weifse, krystallinische Krusten ab. Weitere schüsse brachten daneben bedeutend leichter lösliche glänzende deln und die letzten Krystallisationen den zweiten Körper ein. Es wurde versucht, beide Verbindungen vermöge ihrer ır verschiedenen Löslichkeit zu trennen. Die weifsen Krusten 'setzten sich beim Umkrystallisieren, die Nadeln kamen unverändert s der Lösung hervor. Demgemäfs wurden die letzteren rein dar- stellt und die weifsen Krusten durch vorsichtiges Behandeln mit warmem Wasser nach Möglichkeit von den Nadeln befreit. Die alysen wurden derartig ausgeführt, dafs Ammoniak durch Destillation t Natronlauge, Auffangen in Salzsäure und Fällung mit $PtCl_4$, alsäure durch Titration mit Permanganat, Molybdänsäure durch rsichtiges Verglühen im gewogenen Porzellantiegel und Wägung r zurückgebliebenen Molybdänsäure bestimmt wurde. Sie führten folgenden Resultaten.

Die weifsen Nadeln erwiesen sich als:

$$(NH_4)_2O\ MO_3\ C_2O_3 + H_2O.$$

0.5835 g	Substanz ergaben	0.3966 g Pt	= 18.13 %	$(NH_4)_2O$,
0.4620 g	„ „	0.3181 g Pt	= 18.09 %	$(NH_4)_2O$,
1.0845 g	„ „	0.5453 g MO_3	= 50.28 %	MO_3,
0.4066 g	„ „	0.1017 g C_2O_3	= 25.02 %	C_2O_3,
0.1180 g	„ „	0.02965 g C_2O_3	= 25.14 %	C_2O_3.

		Berechnet	Erhalten	
$(NH_4)_2O$	= 52	18.18 %	18.13	18.19 %
MO_3	= 144	50.36	50.28	
C_2O_3	= 72	25.18	25.02	25.14
H_2O	= 18	6.28		
	286	100.00		

Beim Kochen mit Vanadinsäure färbte sich die Lösung des Körpers gelb; er hat also die Konstitution eines neutralen Oxalates

$$\begin{array}{l} COO - MO_2 - ONH_4 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad + H_2O, \\ COONH_4 \end{array}$$

entspricht mithin den erhaltenen Wolframoxalaten und den von Péchard auf anderem Wege gewonnenen Salzen.

Die Analysenresultate der anderen Verbindung konnten nicht ganz so befriedigend ausfallen, da immer etwas von dem eben beschriebenen Salze beigemengt war. Immerhin konnte doch unzweifelhaft die Zusammensetzung bestimmt werden; dieselbe ergab sich als:

$$(NH_4)_2O\ 2MO_3\ C_2O_3.$$

Die Verunreinigung des Analysenmaterials mit dem vorigen Körper bedingte die Auffindung eines zu hohen Gehaltes an Ammoniak und Oxalsäure und eines zu niedrigen an Molybdänsäure.

0.8254 g	Substanz ergaben	0.4061 g Pt	= 12.82 %	$(NH_4)_2O$,
0.5086 g	„ „	0.2522 g Pt	= 13.04 %	$(NH_4)_2O$,
0.2557 g	„ „	0.2765 g MO_3	= 69.04 %	MO_3,
0.6212 g	„ „	0.4285 g MO_3	= 68.98 %	MO_3,
0.1077 g	„ „	0.0194 g C_2O_3	= 18.06 %	C_2O_3,
0.1138 g	„ „	0.0207 g C_2O_3	= 18.17 %	C_2O_3.

		Berechnet	Erhalten	
$(NH_4)_2O$	52	12.62 %	12.82	13.04 %
$2MO_3$	288	69.90	69.04	68.98
C_2O_3	72	17.48	18.06	18.17
	412	100.00		

Die Konstitution der Verbindung ist die eines neutralen Salzes

$$\begin{array}{l} COO - MO_2 - ONH_4 \\ | \\ COO - MO_2 - ONH_4. \end{array}$$

Es ist leicht einzusehen, daſs eine Verbindung, die an der Oxalsäure zweimal den stark sauren Dimolybdatrest angelagert enthält, nicht sehr stabil sein kann. Dies entspricht der beobachteten Zersetzbarkeit bei der Umkrystallisation.

Wesentlich anders als bei dem Ammoniumsalze verlief die Einwirkung von Molybdänsäure auf neutrales Kaliumoxalat. Es schieden sich aus der mit Säure abgesättigten Lösung des Salzes grofse Mengen silberglänzender, schwer löslicher Nadeln ab, die einen sehr geringen, bei der Umkrystallisation vollständig verschwindenden Gehalt an Oxalsäure hatten und sich bei der Analyse als reines Kaliumtrimolybdat erwiesen. Erst in den allerletzten Anschüssen krystallisierte in kleinen glänzenden, meist zu festen Krusten vereinigten Prismen ein oxalmolybdänsaures Kali aus. Es war also auch hier durch Einwirkung von Molybdänsäure auf das Oxalat ursprünglich Dimolybdat und saures Oxalat entstanden. Ersteres hatte aber noch weiter Molybdänsäure aufgenommen, und es war so gröfstenteils das beim Kali sehr beständige Trimolybdat — beim Ammonium ist die entsprechende Sättigungsstufe nicht bekannt — entstanden, das mit saurem Oxalat keine Kondensation einging.

Das in geringen Mengen erhaltene Oxalmolybdat — die Analyse erwies, dafs es die Zusammensetzung $K_2O\ MO_3\ C_2O_3 + H_2O$ hatte — wurde demgemäfs synthetisch in guter Ausbeute erhalten, sobald der Überschufs an Molybdänsäure und damit die Bildung des Trimolybdates vermieden wurde. Zur Darstellung wurde 1 Mol. K_2O, MO_3 gelöst und mit 1 Mol. $C_2H_2O_4$ gekocht; es krystallisierten grofse Mengen des reinen Salzes aus.

Die Analyse[1] derselben führte zu der Formel:

$$K_2O\ MO_3\ C_2O_3 + H_2O.$$

0.7421 g Substanz ergaben 0.3900 g K_2SO_4 = 28.39 % K_2O,
0.7421 g „ „ 0.3231 g MO_3 = 43.54 % MO_3,
0.6780 g „ „ 0.3022 g MO_3 = 43.58 % MO_3,
0.0690 g „ „ 0.0151 g C_2O_3 = 21.87 % C_2O_3,
0.0752 g „ „ 0.0164 g C_2O_3 = 21.77 % C_2O_3.

		Berechnet	Erhalten	
K_2O	= 94	28.66 %	28.39 %	
MO_3	= 144	43.90	43.54	43.58 %
C_2O_3	= 72	21.96	21.87	21.77
H_2O	= 18	5.48		
	328	100.00		

Auch die dem zweiten Ammoniumsalze entsprechende Kaliverbindung konnte nur synthetisch erhalten werden. Es wurde 1 Mol.

[1] Bei der Analyse der Kalisalze wurde die Molybdänsäure, nach vorheriger Zerstörung der Oxalsäure durch wiederholtes Eindampfen der Substanz mit Salpetersäure, als Sulfid abgeschieden und im Filtrat das Kali bestimmt.

kohlensaures Kali mit 2 Mol. Molybdänsäure geschmolzen und die an und für sich sehr schwer lösliche Schmelze mit einer Lösung von 1 Mol. $C_2H_2O_4$ digeriert, wobei sie sich leicht löste. Es schieden sich aus der Lauge erst sehr schwer lösliche weifse Krusten, dann feine Nadeln aus. Letztere waren Kaliumtrimolybdat, erstere hatten nach der Analyse die Zusammensetzung

$$K_2O\ 2MO_3\ C_2O_3$$

und dieselbe Konstitution wie das entsprechende Ammoniumsalz.

1.0310 g Substanz ergaben	0.3992 g K_2SO_4	— 20.92 %	K_2O,
1.0310 g „ „	0.6506 g MO_3	= 63.10 %	MO_3,
0.1016 g „ „	0.0163 g C_2O_3	= 16.02 %	C_2O_3,
0.1267 g „ „	0.0203 g C_2O_3	= 16.06 %	C_2O_3.

	Berechnet		Erhalten	
K_2O	= 94	20.70 %	60.92 %	
$2MO_3$	= 288	63.44	63.10	
C_2O_3	= 72	15.86	16.02	16.06 %
	454	100.00		

Durch Einwirkung von Molybdänsäure auf neutrales Natriumoxalat konnten keine den beschriebenen Körpern analoge Verbindungen erhalten werden. Die Lösung war nicht zum Krystallisieren zu bringen und ergab beim Einengen einen Sirup, der durch teilweise Reduktion der Molybdänsäure blau gefärbt war. Durch Umsetzung der Lauge mit KCl wurde nachgewiesen, dafs — wie zu erwarten war — die Reaktion ebenso verlaufen war, wie beim Kalisalze. Es schied sich alsbald Kaliumtrimolybdat und später etwas oxalmolybdänsaures Kali ab.

Dagegen gelang es durch Einwirkung von 1 Mol. sauren oxalsauren Ammons auf 1 Mol. einer Schmelze von Natriumdimolybdat ein in grofsen glänzenden Prismen sich ausscheidendes Natriumammoniumdoppelsalz zu erhalten.

Das Salz hatte die Formel:

$$Na_2O\ (NH_4)_2O\ 2MO_3\ 2C_2O_3 + 4H_2O$$

und die Konstitution

$$\begin{array}{l} COO - MO_2 - ONa \\ | \\ COO\ NH_4 \end{array} + 2H_2O.$$

0.4871 g Substanz ergaben	0.1579 g Pt	= 8.64 %	$(NH_4)_2O$,
1.0448 g „ „	0.2500 g Na_2SO_4	= 10.45 %	Na_2O,
1 0448 g „ „	0.4837 g MO_3	= 46.30 %	MO_3,
0.2248 g „ „	0.0527 g C_2O_3	= 23.45 %	C_2O_3,
0.1379 g „ „	0.0323 g C_2O_3	= 23.40 %	C_2O_3.

		Berechnet		Erhalten	
$(NH_4)_2O$ =	52	8.58 %		8.64 %	
Na_2O =	62	10.03		10.45	
$2MO_3$ =	288	46.60		46.30	
$2C_2O_3$ =	144	23.30		23.45	23.40
$4H_2O$ =	72	11.49		—	
	618	100.00			

Einwirkung von Molybdänsäure auf saure Oxalate. Im Gegensatz zu den Wolframaten waren auch auf diesem Wege wohl charakterisierte Verbindungen zu erhalten. Aus einer in der Siedehitze mit Molybdänsäure abgesättigten Lösung von saurem oxalsauren Ammon schieden sich feste Krusten schwer löslicher prismatischer Krystalle ab. Der Körper liefs sich gut umkrystallisieren; seine Analyse führte zu der Formel:

$$(NH_4)_2O\ 2MO_3\ 2C_2O_3 + 3H_2O.$$

0.9161 g	Substanz	ergaben	0.3477 g	Pt = 10.12 %	$(NH_4)_2O$
1.0516 g	„	„	0.4019 g	Pt = 10.14 %	$(NH_4)_2O$
1.3131 g	„	„	0.7183 g	MO_3 = 54.70 %	MO_3
0.5565 g	„	„	0.3040 g	MO_3 = 54.62 %	MO_3
0.1297 g	„	„	0.0352 g	C_2O_3 = 27.12 %	C_2O_3
0.1734 g	„	„	0.0472 g	C_2O_3 = 27.23 %	C_2O_3

		Berechnet	Erhalten	
$(NH_4)_2O$ =	52	9.83 %	10.12	10.14 %
$2MO_3$ =	288	54.44	54.70	54.62
$2C_2O_3$ =	144	27.22	27.12	27.23
$2H_2O$ =	54	8.51	—	—
	538	100.00		

Die Verbindung konnte die Konstitution eines sauren Oxalates haben:

$$\begin{array}{l} COO - MO_2 - ONH_4 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

oder die eines neutralen Salzes:

$$\begin{array}{l} COONH_4 \\ | \\ COO - MO_2 - OH. \end{array} + H_2O$$

Dafs ersteres nicht der Fall war, ging daraus hervor, dafs Vanadinsäure nicht durch die Verbindung reduziert, sondern, wie bei der freien Oxalmolybdänsäure, überhaupt nicht angegriffen wurde. Mithin hat die Verbindung die Konstitution des neutralen Oxalates. Die Molybdänsäure ist beim Kochen vom sauren Oxalate ebenso wie eine starke Basis, z. B. Kali, direkt gebunden worden, und aus

dem sauren Salze wurde ein den neutralen Salzen analog konstituierter Körper.

Auf demselben Wege wurde das entsprechende Kalisalz erhalten. Die Molybdänsäure konnte dem sauren Oxalate keine Basis entziehen, und daher konnten nicht, wie bei dem entsprechenden Versuche mit neutralem Salze zuerst die schwer löslichen sauren Kalimolybdate sich bilden. Das Kalisalz, welches ganz dem Ammoniumsalze glich, hatte die Zusammensetzung:

$$K_2O\ 2MO_3\ 2C_2O_3 + 3H_2O.$$

Zur Analyse mufste auch hier die Oxalsäure vor der Molybdänsäureabscheidung durch Eindampfen mit Salpetersäure zerstört werden, da sonst mindestens 5—6% Molybdänsäure in Lösung blieben.

0.6250 g Substanz ergaben 0.1911 g K_2SO_4 = 16.56% K_2O,
0.6250 g „ „ 0.3081 g MO_3 = 49.30% MO_3,
0.1795 g „ „ 0.0443 g C_2O_3 = 24.74% C_2O_3,
0.0937 g „ „ 0.0231 g C_2O_3 = 24.62% C_2O_3.

	Berechnet		Erhalten	
K_2O =	94	16.20%	16.56%	
$2MO_3$ =	288	49.64	49.30	
$2C_2O_3$ =	144	24.82	24.74	24.64
$2H_2O$ =	54	9.34	—	
	580	100.00		

Das entsprechende Natronsalz konnte auch hier nicht erhalten werden.

IV. Einwirkung von Vanadinsäure auf neutrale Oxalate.

Wurden neutrale Alkalioxalate in der Siedehitze mit Vanadinsäurehydrat oder vorsichtig geröstetem (nicht geschmolzenem) Vanadinsäureanhydrid abgesättigt, so resultierten, wie schon des öfteren erwähnt, tief gelbe Lösungen, aus denen bei starker Konzentration, neben roten sauren Vanadaten grofse gelbe oft centimeterlange Prismen, Oxalovanadate, auskrystallisierten. Beide Produkte konnten ihrer gleichen Löslichkeit halber nicht durch Umkrystallisation getrennt werden; daher wurden die gelben Krystalle möglichst sorgfältig mechanisch ausgesucht und für sich unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd um eine bisweilen eintretende Reduktion der Vanadinsäure zu verhüten, umkrystallisiert. Die Reaktion verlief bei allen Alkalioxalaten in gleicher Weise; es mufste beim Absättigen mit Vanadinsäure ein allzulanges Kochen mit einem Überschusse

rselben vermieden werden, da alsdann allmählich eine stärkere duktion der Lösungen unter Bildung von Vanadyl eintrat.

Bei der Analyse wurde Oxalsäure durch Titration der schwefelren Lösung mit Permanganat bestimmt. Es trat zwar beim satz von Schwefelsäure sofort eine Zersetzung der Lösung ein ch der Gleichung

$$V_2O_5 + C_2H_2O_4 = V_2O_4 + 2CO_2 + H_2O,$$

er da für jedes Molekül oxydierte Oxalsäure 1 Mol. Vanadinure in Vanadyl übergeführt wurde, und, wie schon oft nachwiesen, die Titration von Vanadyl mit Permanganat quantitative gebnisse[1] liefert, so wurde das Resultat hierdurch nicht beeinfst. Vanadinsäure wurde im Ammoniaksalze nach Verglühen des nmoniaks und der Oxalsäure durch direkte Wägung des Rückndes in dem Kali und Natronsalze durch Ausfällung der Vanadinure und Oxalsäure mit Quecksilbernitrat und Quecksilberoxyd und rglühen des Niederschlages bestimmt.

Das Ammoniaksalz hatte die Zusammensetzung:

$$3(NH_4)_2O\ V_2O_5\ 4C_2O_3 + 4H_2O.$$

0.8409 g	Substanz ergaben	0.7063 g	Pt	$= 22.40\,\%\ (NH_4)_2O$,
0.2720 g	„ „	0.0712 g	V_2O_5	$= 26.18\,\%\ V_2O_5$,
0.8476 g	„ „	0.1088 g	V_2O_5	$= 26.18\,\%\ V_2O_5$,
0.0672 g	„ „	0.0279 g	C_2O_3	$= 41.45\,\%\ C_2O_3$,
0.1775 g	„ „	0.0729 g	C_2O_3	$= 41.08\,\%\ C_2O_3$.

	Berechnet		Erhalten	
$3(NH_4)_2O$	= 156	22.34 %	22.40 %	
V_2O_5	= 182.4	26.12	26.18	26.18 %
$4C_2O_3$	= 288	41.23	41.45	41.08
$4H_2O$	= 72	10.31	—	
	698.4	100.00		

Der Körper ist offenbar identisch mit einer schon vor einiger it von DITTE[2] beschriebenen Verbindung. Dieser giebt ihm jedoch, ne Analysen anzuführen, die ganz unwahrscheinliche Formel:

$$8(NH_4)_2O\ 3V_2O_5\ 4C_2H_2O_4 + 12H_2O.$$

Die Analysen des Kalisalzes führten zu der Formel:

$$3K_2O\ V_2O_5\ 4C_2O_3 + 6H_2O.$$

1.6168 g	Substanz ergaben	0.9815 g	K_2SO_4	$= 32.79\,\%\ K_2O$,
1.6168 g	„ „	0.3405 g	V_2O_5	$= 21.06\,\%\ V_2O_5$,
0.1919 g	„ „	0.0639 g	C_2O_3	$= 31.31\,\%\ C_2O_3$,
0.1517 g	„ „	0.0508 g	C_2O_3	$= 33.50\,\%\ C_2O_3$.

[1] Vergl. A. ROSENHEIM, Über Vanadinwolframsäure. *Lieb. Ann.* **251**, 200 ff.

[2] *Compt. rend.* **102**, 1019.

	Berechnet		Erhalten	
$3K_2O$ =	282	32.77 %		32.79 %
V_2O_5 =	182.4	21.19		21.06
$4C_2O_3$ =	288	33.47	33.31	33.50 %
$6H_2O$ =	108	12.57		—
	860.4	100.00		

Das Natronsalz hatte die entsprechende Zusammensetzung

$$3Na_2O\ V_2O_5\ 4C_2O_3 + 6H_2O.$$

Zur Konstitution dieser Verbindungen führten folgende Betrachtungen: Wurde die Annahme gemacht, dafs Doppelsalze vorlägen, so war die einzige durch die Formel gegebene Möglichkeit die, dafs normales Vanadat neben saurem Oxalat beständig sei, und dafs mithin die Verbindungen aufzufassen seien als $R_2O\ V_2O_5\ 2(R_2O 2\ C_2O_3) + xH_2O$. Das war aber nicht der Fall; normales Vanadat konnte in der Verbindung nicht enthalten sein, wie schon aus der bernsteingelben Farbe hervorging. Ungezwungen erklärten sich die Körper als Kondensationsprodukte von der Form:

$$\begin{matrix} RO \\ RO \end{matrix} \rangle V_2O_2 \equiv (OOC - COOR)_4 + xH_2O$$

in der Basicität der Vanadinsäure den sogenannten Orthovanadaten $3R_2O\ V_2O_5 = 2R_3\ VO_4$ entsprechend. Demgemäfs wurden die Körper synthetisch rein in grofser Ausbeute erhalten, sowie 1 Mol. normales Vanadat $R_2O\ V_2O_5$ mit 4 Mol. saurem Oxalat digeriert wurden. Sowie ein Überschufs von Oxalat hinzugesetzt wurde, trat sofort heftige Reduktion der Vanadinsäure ein; dasselbe trat ein, wenn eine geringe Menge freier Oxalsäure zugesetzt wurde.

Die Einwirkung von Vanadinsäure auf neutrale Oxalate ist also ganz analog der von Wolfram- und Molybdänsäure verlaufen. Vanadinsäure entzieht dem Oxalat Basis, bildet saures Oxalat und Vanadat, die sich teilweise — ein Teil krystallisiert als saures Vanadat aus — zu den beschriebenen Verbindungen kondensieren; sie haben also die Konstitution neutraler Oxalate: beide Karboxylwasserstoffe der Oxalsäure sind ersetzt.

V.

Aus den beschriebenen Versuchen ergeben sich nachstehende Folgerungen über die Einwirkungsweise organischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Es reagieren nur solche Säuren aufeinander, deren Avidität eine so verschiedene ist, dafs sie miteinander salzartige Ver-

indungen eingehen können, in denen die eine Säure im Verhältnis ur anderen die Rolle der Basis spielt. Daher ist es zu erklären, afs nur stärkere organische Säuren auf schwächere anorganische äuren wirken, dafs Oxalsäure derartige Verbindungen eingeht, ährend Malonsäure, in der die stark saure Wirkung der beiden enachbarten Karboxyle durch eine dazwischengeschobene CH_2-ruppe abgeschwächt ist, nicht dazu geeignet ist, dafs α-Oxysäuren, in- und mehrbasische, auf anorganische Metallsäuren einwirken, ährend andere Oxysäuren, in denen eine entferntere Stellung der Iydroxylgruppe vom Karboxyl eine geringere Avidität bedingt, icht einwirken. Aus denselben Ursachen folgt, dafs nur schwächere norganische Metallsäuren für die Bildung derartiger Verbindungen n Betracht kommen. Antimonige Säure und arsenige Säure bilden vohlcharakterisierte Körper mit Oxalsäure und Weinsäure; mit Antimonsäure und Arsensäure sind entsprechende Körper bis jetzt ıoch nicht gewonnen worden. Ganz schwache Säuren, wie B_2O_3, ;ehen vorzugsweise derartige Verbindungen ein.

Innerhalb dieser Einwirkungsart sind weiterhin nach der ver-schiedenen Avidität der angewendeten Säuren graduelle Unterschiede zu verspüren. Wie aus zahlreichen Reaktionen hervorgeht, ist Wolframsäure eine stärkere Säure, wie Molybdänsäure. Demgemäfs konnte eine Verbindung, in der Wolframsäure allein als Basis neben ler Oxalsäure stand, nicht isoliert werden, während die entsprechende Molybdänverbindung, die PÉCHARDsche Oxalmolybdänsäure, ohne Schwierigkeit zu gewinnen war. Wolframsäure gab nur mit neutralen Oxalaten Verbindungen; sie entzog denselben Basis, dadurch wurde hre Avidität abgeschwächt, und dann erst lagerte sich das Wolframat radikal an den Oxalatrest an. Versuche, mehr als ein Wolframat-molekul in ein Oxalat einzuführen, gaben ein negatives Resultat. Dagegen war zu erwarten, dafs, sobald an Stelle der Wolframsäure eine entsprechende, weniger saure Verbindung des Wolframs angewendet würde, der Zweck erreicht würde. Nun hat ANSCHÜTZ[1] vor sechs Jahren, von anderen Gesichtspunkten aus arbeitend, durch Einwirkung von $SbCl_5$ auf wasserfreie Oxalsäure in Chloroformlösung eine Verbindung $\begin{matrix} COO - SbCl_4 \\ | \\ COO - SbCl_4 \end{matrix}$ erhalten. Dementsprechend wurde Wolframhexachlorid, welches sich in Chloroform mit purpurroter Farbe öst, mit Oxalsäure zusammengebracht. Es resultierte unter starker

[1] *Lieb. Ann.* **239**, 293.

Salzsäureentwickelung eine in kleinen weifsen Blättern sich ausscheidende Verbindung, die Wolframsäure, Salzsäure und Oxalsäure enthielt und höchstwahrscheinlich das gesuchte

$$\begin{array}{l} COO - WCl_5 \\ | \\ COO - WCl_5 \end{array}$$

darstellt. Der Zersetzbarkeit des Körpers halber konnten bis jetzt stimmende Analysen noch nicht erhalten werden, doch werden noch weitere Versuche in dieser Richtung ausgeführt.

Molybdänsäure reagierte auf neutrale Oxalate in derselben Weise, wie Wolframsäure, und es entstanden Verbindungen von dem Typus

$$\begin{array}{l} COO - MO_2 - OR \\ | \\ COOR \end{array} + xH_2O.$$

Von sauren Oxalaten wurde sie zum Unterschied von der Wolframsäure ohne weiteres aufgelöst zu Körpern von der Konstitution

$$\begin{array}{l} COOR \\ | \\ COO - MO_2OH \end{array}.$$

Ferner wurden Verbindungen

$$\begin{array}{l} COO - MO_2OR \\ | \\ COO - MO_2OR \end{array}$$

erhalten. Die verschiedene Absättigung dieser Verbindungen:

1. $R_2O\ MO_3\ C_2O_3 + xaq,$
2. $R_2O\ 2MO_3\ C_2O_3 + xaq,$
3. $R_2O\ 2MO_3\ 2C_2O_3 + xaq,$
4. $MO_3\ C_2O_3 + xaq$

war an qualitativen Reaktionen kenntlich. Gleiche Mengen der verschiedenen Sättigungsstufen gaben, wie zu erwarten war, mit Methylorange verschiedene Färbungen. Beim Kochen mit Vanadinsäure gaben No. 1 und 2 Gelbfärbung; Vanadinsäure entzog ihnen Basis und trat ähnlich, wie weiterhin für neutrale Oxalate und Vanadinsäure gezeigt wurde, in die Verbindung ein. Auf 3 und 4 wirkte sie dagegen gar nicht ein, da sie diesen stark sauren Verbindungen keine Basis mehr entziehen konnte. Dafs alle diese Verbindungen die Konstitution neutraler Oxalate haben, ist oben des näheren nachgewiesen. Versuche, einen No. 3 isomeren Körper von der Konstitution saurer Oxalate zu erhalten,

$$\begin{array}{l} COO - MO_2 - OR \\ | \\ COOH \end{array},$$

verliefen, wie zu erwarten war, resultatlos: das Alkali des Molybdates lagerte sich sofort an die freie Karboxylgruppe an. Ferner gelang es nicht, Verbindungen zu gewinnen, die zwei Oxalatreste an der Molybdänsäure angelagert haben, und ebensowenig 2 Mol. Molybdänsäure in 1 Mol. Oxalsäure einzuführen. Oxalsäure löste nie mehr wie 1 Mol. Molybdänsäure auf.

Die Basicität derartiger Verbindungen ist nicht, wie PECHARD annimmt, von einem Bestandteile allein abhängig, sondern von beiden Säuren bestimmt, wie die dargestellten Vanadinoxalate zeigen.

Ihrer Bildungsweise und ihrer Konstitution nach sind die beschriebenen Körper, wie aus den obigen Anführungen hervorgeht, vollständige Analoga der sogenannten „komplexen" anorganischen Säuren. Die Versuche stützen daher die neuerdings vor allem von FRIEDHEIM[1] vertretene Anschauung, dafs die „komplexen" Säuren „kondensierte" Säuren sind. Was für die Verbindung zweier oft sehr komplizierter anorganischer Körper schwierig nachzuweisen war, tritt hier, wo es sich um einfache, wohlbekannte organische Säuren handelt, bei denen die Reaktion nur in einer bestimmten Richtung verlaufen kann, klar zu Tage. Weiterhin erweist sich auch hier die von demselben Forscher vertretene Anschauung, nämlich, dafs zwischen den sogenannten komplexen Säuren und Doppelsalzen nur ein gradueller Unterschied sei, dafs beide Arten auf Kondensationen beruhen, als richtig. Die Vanadinoxalate z. B. sind keine „komplexen" Verbindungen, denn sämtliche Reaktionen der Komponenten sind unverändert erhalten, und trotzdem bilden sie sich ebenso und sind analog konstituiert, wie die unzweifelhaft „komplexen" Oxalmolybdate und -wolframate.[2]

Weitere Versuche werden sich einerseits mit der Einwirkung anderer anorganischer Körper auf Oxalate und der experimentellen Kritik der bereits beschriebenen Verbindungen, andererseits mit der Einwirkung anorganischer Säuren auf andere organische Körper, z. B. Weinsäure, und dem abweichenden physikalischen Verhalten der Reaktionsprodukte von den Muttersubstanzen beschäftigen.[3]

Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, Berlin N., den 18. Mai 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1893.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **2**, 315—401.

[2] Analoge Konstitution haben unzweifelhaft eine grofse Anzahl der Doppelsalze der Oxalsäure, wie die Manganoxyd- und Eisenoxydverbindungen. Für die Chromooxalate sind entsprechende Formeln von E. A. WERNER (*Journ. chem. soc.* **51**, 383; **58**, 404) aufgestellt.

[3] Über die krystallographischen Eigenschaften der hier beschriebenen Körper wird später berichtet. Es wird darauf zu achten sein, ob sie Beziehungen zu den Oxalaten oder zu den betreffenden anorganischen Säuren zeigen.

Über die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid.

Von

EDGAR F. SMITH und VICTOR LENHER.

Im Jahre 1857 beobachtete TUTTLE[1] die Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänsäure und auf Molybdänchlorid ($MoCl_4$). Im ersteren Falle kam die Temperatur, bei welcher die Reaktion vorgenommen wurde, der Rotglühhitze nahe; das dabei entstehende Produkt war teilweise schwarz von Farbe und hatte Metallglanz. Die Analyse ergab Gegenwart von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Molybdän. Die Menge des letzteren Körpers betrug 92.9 %. Wurde die Reaktion bei höherer Temperatur eingeleitet, so enthielt das Produkt 77.9 % und 73 % Molybdän, während der Wasserstoffgehalt 0.18 % nicht überschritt. Die Resultate waren demnach nicht konstant.

Bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänchlorid und einem Hitzegrade, welcher gerade hinreichte, das bei der Reaktion gebildete Chlorammonium zu verflüchtigen, erhielt TUTTLE eine schwarze, metallische, gesinterte Masse. Dieselbe enthielt 82.83 % Molybdän und hatte, wie man annahm, die Zusammensetzung $Mo_2N_2 + Mo(NH_2)_2$, analog der von WÖHLER auf ähnliche Weise erhaltenen Wolframverbindung.[2]

Zwei Jahre nach Veröffentlichung der angegebenen Untersuchung erschien eine Inaugural-Dissertation von UHRLAUB,[3] welcher wir die folgenden interessanten Thatsachen entnehmen. Bei der Einwirkung von Ammoniakgas in der Kälte auf Molybdänchlorid wurde viel Wärme frei und ein schwarzgefärbtes Produkt resultierte; die Analyse ergab die Gegenwart von 76.457 % Molybdän, 23.134 % Stickstoff und 0.677 % Wasserstoff. Bei späteren Versuchen wandte UHRLAUB einen höheren Hitzegrad an, in der Hoffnung, den geringen Wasserstoffbetrag zu eliminieren, jedoch zeigte sich dieses Element beharrlich in den von ihm dargestellten, zahlreichen Produkten, bis er endlich bei Erhöhung des Hitzegrades auf intensive Rotglühhitze im Verlaufe der Reaktion eine Verbindung erhielt, welche nach sorgfältiger Analyse der Formel Mo_3N_2 entsprach. In anderen Worten:

[1] *Lieb. Ann.* **101**, 285. — [2] *Lieb. Ann.* **78**, 190.

[3] *„Die Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff"*, Göttingen 1859.

es hatte sich durch Einwirkung des Ammoniakgases auf das Metallchlorid bei hohem Hitzegrade ein Molybdännitrid gebildet.

Als UHRLAUB die Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänsäure bei gelinder Wärme untersuchte, beobachtete er die Bildung von „Pseudomorphosen", wie er sie bezeichnet, welche blauschwarz von Farbe waren. Er stellte mehrere derselben dar und fand, dafs ihre Zusammensetzung bedeutend variierte. UHRLAUB schreibt diesen Umstand dem Einflusse der verschiedenen Hitzegrade zu, welche er anwandte, und aufserdem der Zeitdauer, während welcher die erhitzte Molybdänsäure der Einwirkung des Gases ausgesetzt wurde.

Die angeführten Fakta zeigen an, dafs die Einwirkung des Ammoniakgases auf Molybdänsäure oder auf das Chlorid nicht so einfacher Natur sind, wie es den Anschein hat. Ein Amid, dessen Bildung sich in beiden Fällen wohl erwarten liefs, scheint weder von TUTTLE, noch von UHRLAUB erhalten worden zu sein.

Wir hofften, dieses Resultat durch Einwirkung des Ammoniakgases auf Molybdänylchlorid im Einklang mit der Gleichung zu erreichen:

$$MoO_2Cl_2 + 4NH_3 = MoO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl.$$

Es wird auffallen, dafs wir die Bezeichnung Molybdänylchlorid auf die Verbindung anwenden, welche gewöhnlich zweifaches Molybdänoxychlorid genannt wird. Die Einführung von „Molybdänyl" beruht auf der Bezeichnung Sulphuryl, Chromyl etc., welche auf Verbindungen angewandt wird, die eine dem Molybdändioxychlorid ähnliche Zusammensetzung haben, wie: MoO_2Cl_2, SO_2Cl_2, CrO_2Cl_2.

Darstellung von Molydänylchlorid: Von den vielfachen Methoden, welche für die Darstellung dieses Derivats vorgeschlagen wurden, gab die Einwirkung trockenen Chlorgases auf das Molybdändioxyd bei weitem die befriedigendsten Produkte, sowohl was Reinheit als Quantität anbetraf. Bei sehr gelinder Wärme bildet sich das Molybdänylchlorid ganz schnell und sublimiert in federförmigen Krystallen. SCHULZE[1] schlägt bei der Erörterung des Einwirkens von Molybdänsäure auf Metallchloride dieses Verfahren zur Darstellung von Molybdänylchlorid vor; es gelang uns jedoch nicht, bei der Anwendung der letzteren Methode unseren Zweck zu erreichen; auch war die Ausbeute nur gering.

Das, wie angegeben, dargestellte krystallinische Molybdänylchlorid wurde in Porzellanschiffchen gebracht und letztere in Röhren

[1] *Journ. prakt. Chem.* **29** (N. F.), 440.

von böhmischem Glas der Einwirkung eines lebhaften Stromes sorgfältig getrockneten Ammoniakgases ausgesetzt. Das Molybdänylchlorid nahm sofort eine tiefschwarze Farbe an, viel Wärme wurde frei, und Wolken von Chlorammoniumdämpfen wurden in grofser Menge aus der Glasröhre getrieben. Bedeutende Mengen von Wasser kondensierten sich auch im vorderen Teile des Verbrennungsrohres. Zuletzt wurde der Hitzegrad genügend gesteigert, um irgend welchen Betrag von Chlorammonium, welchen das Produkt etwa festhalten möchte, auszutreiben; dieser Hitzegrad wurde jedoch nur auf die Dauer einer halben Stunde eingehalten. Schiffchen und Inhalt wurden im Ammoniakgas erkalten gelassen und das Produkt über Schwefelsäure von etwa absorbiertem Gas befreit. Ein anderer Teil des Präparats wurde mit Wasser gewaschen und die wässerige Lösung auf Chlor geprüft, es ergab sich jedoch dessen Abwesenheit. Im allgemeinen hatte das Präparat ein metallisches Ansehen und war schwarz von Farbe. Es wurden Analysen von mehreren Präparaten angestellt.

Der Molybdänbetrag wurde darin durch Oxydation gewogener Portionen von Material vermittelst verdünnter Salpetersäure, sorgfältiges Verdampfen zur Trockene und endliches gelindes Erwärmen auf die Dauer von fünfzehn Minuten bestimmt. — Der Wasserstoffgehalt wurde durch Verbrennen des Präparats im Sauerstoffstrome und Auffangen des dabei gebildeten Wassers in einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr festgestellt. Drei Stickstoffbestimmungen wurden angestellt: eine derselben nach der Metode von Dumas, die beiden anderen nach dem Natronkalk-Verfahren. — Der Sauerstoff ergab sich als Differenz.

Molybdän-Bestimmung.

	Verwandte Substanz.	Gefundene MoO_3	Mo
1.	0.1047 g	0.1156 g	73.65 %
2.	0.1006 g	0.1108 g	73.42 %
3.	0.1004 g	0.1110 g	73.70 %
4.	0.1028 g	0.1113 g	73.47 %
5.	0.1017 g	0.1126 g	73.80 %

Der durchschnittliche Molybdänbetrag dieser fünf Bestimmungen beträgt 73.61 %.

Wasserstoff-Bestimmung.

Verwandte Substanz.	Gebildetes Wasser.	H
0.2088 g	0.0082 g	0.43 %

Stickstoff-Bestimmung.

	Verwandte Substanz.	Gefundener Stickstoff.	N
1.	0.1510 g	0.0643 g	6.05 %
2.	0.1529 g	0.0642 g	5.96 %

Der nach der Dumaschen Methode gefundene Stickstoffbetrag war 6.00 %, und der Durchschnitt dieser drei Stickstoffbestimmungen beträgt ebenfalls 6.00 %.

Zwei Drittel dieses Stickstoffgehaltes wurde ausgetrieben, wenn unser Präparat der Einwirkung von Wasserstoff bei der höchsten, mit einem guten Verbrennungsofen erreichbaren Hitze ausgesetzt wurde. — Indem wir den Durchschnitt unserer Analysenresultate

73.60 % Mo — 6.00 % N — 0.43 % H — 19.96 % O (als Differenz)

als Basis unserer Berechnung annehmen, ergiebt sich als die wahrscheinlichste empirische Formel: $Mo_5O_8N_3H_3$, welche auf verschiedene Weise geschrieben werden kann, um die enigmatische Zusammensetzung dieser Verbindung auszudrücken. So könnte sie mit $MoO(NH)_2.MoONH.3MoO_2$, oder $4MoO_2.Mo(NH)_3$ bezeichnet werden und würde dann im letzteren Falle mit Recht Tetramolybdänylmolybdänimid genannt werden können. Unsere Verbindung ist luftbeständig, Salzsäure affiziert sie nicht, während Salpetersäure vom spez. Gew. 1.42 eine energische Verbrennung derselben herbeiführt. Verdünnte Alkalien greifen sie nur sehr langsam an, und beim Zusammenschmelzen mit kaustischem Kali giebt sie Ammoniak ab. Im Sauerstoffstrom erwärmt, oxydiert sie sich langsam. Die schwarze Verbindung giebt, in Stickstoffgas erhitzt, Wasser ab und nimmt eine rötliche Farbe an. Eine Analyse dieses Präparats zeigt an, dafs es wahrscheinlich Molybdändioxyd, gemischt mit einem sehr kleinen Betrag Nitrid, war: zum wenigsten wurden Spuren von Stickstoff bei der Prüfung vorgefunden. Eine weitere interessante Beobachtung war der Umstand, dafs sich der schwarze Körper beim Eintragen in eine wässerige salpetersaure Silberlösung allmählich mit Krystallen metallischen Silbers bedeckte.

Wir erhielten unser erstes Produkt mehrere Male; Vorsicht ist jedoch geboten, und genau dieselben Bedingungen, wie von uns angegeben, müssen eingehalten werden, wenn die Bildung der Verbindung mit Erfolg begleitet sein soll.

Eine Prüfung der analytischen Resultate von Uhrlaub wird ergeben, dafs eines seiner Präparate der von uns zuerst beschriebenen Verbindung sehr nahekommt. Er bezeichnet dieselbe als einen schwarzen „pseudomorphen“ Körper von der Zusammensetzung:

73.55 % Mo — 5.58 % N — 0.54 % H — 20.30 % O.

Die aus diesen Zahlen abgeleitete Formel differiert von der von uns angegebenen, und was noch mehr sagen will: Wenn wir Uhrlaub richtig verstehen, waren seine Präparate, welche aus Ammoniakgas und Molybdänsäure bereitet waren, sämtlich blauschwarz von Farbe und wurden in der Kälte von Salpetersäure nicht angegriffen.[1]

[1] Siehe seine Dissertation, S. 13, 14, 17.

Es ist jedoch augenscheinlich, dafs das von uns durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid erhaltene Präparat nicht das Amid ist, welches wir erwarteten. Da wir annahmen, dafs vielleicht der von uns zur Vertreibung von endlichen Spuren eingeschlossenen Chlorammoniums angewandte Hitzegrad genügend gewesen sein möchte, um die Zusammensetzung des ursprünglich gebildeten Körpers zu verändern, liefsen wir Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Molybdänchlorid einwirken und, sobald die Entwickelung von Chlorammonium aufhörte, das Schiffchen vollständig erkalten. Portionen des Präparats, welche in diesem Stadium des Verfahrens herausgenommen und mit kaltem Wasser geschüttelt wurden, zersetzten sich und bildeten eine Mischung von blau- und braungefärbten Massen. Die Möglichkeit, das Chlorammonium vollständig zu entfernen, wurde hierdurch aufser allen Zweifel gestellt. — Hierauf führten wir einen Strom Kohlensäure in den Apparat ein und erwärmten gelinde, ohne jedoch unseren Zweck zu erreichen. Stickstoff an Stelle von Kohlensäure ergab kein besseres Resultat. Wir lösten dann das Molybdänylchlorid in reinstem erreichbaren Äther und leiteten Ammoniakgas in diese Lösung, erhielten aber Zersetzungsprodukte. Bei näherer Prüfung des Verhaltens von Molybdänylchlorid gegen Äther, ergab sich die Thatsache, dafs im Moment der Berührung beider Substanzen ein gelinder zischender Ton bemerklich war und der Äther sofort eine starksaure Reaktion gegen Lakmus zeigte. Dieselbe Erscheinung wurde beobachtet, wenn reines Chloroform als Lösungsmittel verwandt wurde.

Erhitzt man Molybdänylchlorid allmählich in einer Atmosphäre von Ammoniak, bis das böhmische Glasrohr hellrot wird und setzt die Einwirkung des Gases eine Stunde lang fort, so erhält man als Produkt eine amorphe, metallische, schwarze Masse. Dieselbe gab, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

Molybdän-Bestimmung.

	Verwandte Substanz.	Gefundene MoO_3.	Mo
1.	0.1042 g	0.1061 g	67.87 g

Stickstoff-Bestimmung.

0.1025 g Substanz, mit Natronkalk verbrannt, gaben 7.00 % N.

Wasserstoff-Bestimmung.

0.1012 g Substanz, in einem Sauerstoffstrom erhitzt, gaben 0.0109 g Wasser = 1.19 % H.

67.87 % Molybdän,
7.00 % Stickstoff,
1.19 % Wasserstoff,
23.94 % Sauerstoff (als Differenz).

Die aus diesen Daten abgeleitete empirische Formel ist $Mo_7O_{14}N_5H_{10}$, elche auch geschrieben werden kann:

$$4MoO_2.2MoO_2(NH_2)_2.MoO_2NH_2.$$

Verdünnte Alkalien haben auf diese Verbindung keine Einrkung, jedoch giebt sie beim Zusammenschmelzen mit kaustischem ali Ammoniak ab. Durch Behandeln mit kalter Salpetersäure rd sie in Molybdänsäure verwandelt, und zwar sehr energisch — iter Funkensprühen.

Aufserdem wurden noch andere Produkte von uns erhalten; die ıalyse derselben führte uns zu dem Schlufs, dafs, was uns sowohl als HRLAUB anbetrifft, die Zusammensetzung des Derivats einzig und lein von der Zeitdauer abhängig ist, während welcher das Gas auf s Molybdänylchlorid einwirkte, und von dem bei dem Versuche einhaltenen Temperaturgrade. Es ist uns höchst unwahrscheinlich, fs das Amid $MoO_2(NH_2)_2$ — Molybdänylamid — nach dem von uns ıgeschlagenen Verfahren dargestellt werden kann, denn es steht st, dafs die Hitze, welche im Verlaufe der Reaktion bei der ersten erührung des Ammoniaks mit dem Molybdänylchlorid entwickelt rd, einen sehr wesentlichen Einflufs auf die Zusammensetzung des ıdproduktes ausübt.

Wenn wir die Einwirkung bedenken, welche Ammoniakgas auf hwefeltrioxyd und Sulphurylhydroxychlorid ausübt, indem es die ldung von Verbindungen folgender Zusammensetzung herbeiführt:

$$H_2N.SO_2.OH \qquad HN\begin{cases}SO_2.OH\\SO_2.OH\end{cases} \qquad N\begin{cases}SO_2.OH\\SO_2.OH\\SO_2.OH,\end{cases}$$

wirft sich die Frage auf: Sind nicht diese Produkte und die ethoden ihrer Darstellung Typen der Vorgänge und Resultate, elche nicht nur in unseren hier beschriebenen Versuchen, sondern ıch in denen von TUTTLE und UHRLAUB eintraten — wenigstens soweit, als die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänsäure Betracht kommt? Sind die von ihnen erhaltenen Produkte, wie ıch die unsrigen nicht ausschliefslich Rückstände von Amido-, nido- und Nitrilomolybdänsäure?

Oben haben wir als Konstitutionsformel unseres ersten Produktes ıgegeben $MoO(NH)_2.MoONH$, $3MoO_2$ und $4MoO_2.Mo(NH)_3$, aber

nach Betrachtung der Schwefeltypen würden wir vielmehr unsere empirische Formel $Mo_5O_8N_3H_3$ auf andere Weise, wie folgt, ausdrücken:

$$\left.\begin{array}{l} \quad\quad\;\; /MoO_2 \\ H - N\langle \\ \quad\quad\;\; \rangle MoO_2 \\ H - N\langle \\ \quad\quad\;\; \rangle MoO_2 \\ H - N\langle \\ \quad\quad\;\; \backslash MoO_2 \end{array}\right\} .Mo.$$

Wir begegnen hier mehreren reduzierten, aneinandergefügten Molybdänylamidgruppen, welche gemengt, jedoch nicht mit metallischem Molybdän chemisch verbunden sind. Indem wir auf das Verhalten des Produktes zurückblicken, welches wir, wie oben angegeben, graphisch darstellen, sei es uns erlaubt, die Thatsache hervorzuheben, dafs es bei Berührung mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber metallisches Silber niederschlug, und dieser Umstand ist, wie wir aus SMITHS[1] Mitteilung wissen, eine Eigentümlichkeit metallischen Molybdäns. Ferner wird man sich erinnern, dafs beim Erhitzen unseres Produktes in einer Atmosphäre von Stickstoff ein rötlich gefärbter Körper entstand, welcher, wie aus der Analyse ersichtlich, annähernd der Zusammensetzung von Molybdändioxyd entsprach, und dafs auch Spuren von Stickstoff darin vorgefunden wurden. Alle diese experimentellen Thatsachen haben in unserer graphischen Darstellung oben Ausdruck gefunden.

Das zweite von uns dargestellte Produkt war selbst noch aktiver, wenn es in eine salpetersaure Silberlösung eingetragen wurde, fällte das Metall ganz schnell und bewies unserer Meinung nach die Gegenwart einer noch gröfseren Menge metallischen Molybdäns, als in dem ersten Präparat enthalten war. Ähnliche reduzierte Molybdänylamidogruppen, gemischt mit metallischem Molybdän, könnten auch für unser zweites Präparat konstruiert werden, und zwar in Übereinstimmung mit dem von uns beobachteten Verhalten dieses Körpers.

Universität von Pennsylvanien, Chemisches Laboratorium, den 16. Mai 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1893.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 1, 360.

Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframylchlorid.

Von

Edgar F. Smith und Owen L. Shinn.

Die von Smith und Lenher in ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid erzielten Resultate veranlafsten uns, ähnliche Versuche mit Wolfram anzustellen, und zwar hauptsächlich vergleichshalber. Man wird sich erinnern, dafs Woehler[1] eine sorgfältige Untersuchung über das Verhalten von Ammoniak gegen Wolframsäure, sowie gegen Wolframchlorid ausführte. Es gelang ihm, bei seinem ersten Versuche, die Verbindung $3WN_2 + W_2N_2H_4 + 2WO_2$ darzustellen, und beim zweiten die Verbindungen $2WN_2 + W_2N_2H_4$, sowie $W_2N_2 + WN_2H_4$. Diese Versuche ergaben weder ein einfaches Nitrid, noch ein Amid. Sie dienten jedoch als Wegweiser für die späteren Untersuchungen von Tuttle[2] und Uuhrlaub,[3] wenn auch ihre Endresultate in Wirklichkeit nicht die Produkte ergaben, welche sie darzustellen hofften. Die Versuche von Smith und Lenher waren nicht erfolgreicher, wenn wir in Betracht ziehen, dafs sie Molybdänylamid, $MoO_2(NH_2)_2$, darzustellen suchten.

Da ein ähnliches Resultat bei der Einwirkung von Ammoniak auf Wolframylchlorid, WO_2Cl_2, natürlicherweise zu erwarten war, schien es uns der Mühe wert, die Reaktion soweit als möglich näher zu beleuchten; der Versuch wurde daher ausgeführt, und zwar mit Resultaten, welche späterhin Erwähnung finden.

Darstellung von Wolframylchlorid, WO_2Cl_2.

Wir hatten keine Schwierigkeit, dieses Derivat durch direkte Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Wolframdioxyd darzustellen. Freilich bildeten sich gleichzeitig geringe Mengen von Wolframoxytetrachlorid, jedoch wurden dieselben mit gröfster Leichtigkeit und schnell eliminiert, indem wir das WO_2Cl_2 einer gelinden Wärme n einem Strom von Kohlensäure aussetzten. Das wiederholt sublimierte Präparat wurde bei den angestellten Versuchen verwandt.

Wolframylchlorid und Ammoniak.

Das Wolframylchlorid wurde in Porzellanschiffchen gebracht und diese in ein Rohr von böhmischem Glase eingeführt, durch welches

[1] *Lieb. Ann.* **78**, 190. [2] *Lieb. Ann.* **101**, 285. [3] Inaug.-Diss., Göttingen, 1859.

ein lebhafter Strom trockenen Ammoniakgases geleitet wurde. Man wird sich erinnern, dafs in dem Augenblicke, da das Gas bei gewöhnlicher Temperatur mit Molybdänylchlorid in Berührung kam, das letztere sofort eine tiefschwarze Farbe annahm und Wolken von Chlorammonium, Wasser, sowie grofse Hitze frei wurden. Bei der Behandlung von Wolframylchlorid mit Ammoniak war kein Zeichen der Einwirkung ersichtlich. Das Chlorid blieb unverändert, selbst nachdem das Gas eine Stunde lang über dasselbe geleitet worden war. Es ergiebt sich hier also ein bestimmter Unterschied in dem Verhalten dieser beiden ähnlich zusammengesetzten Chloride — MoO_2Cl_2 und WO_2Cl_2 — gegen Ammoniak, da das erstere äufserst energisch damit reagiert, während das zweite, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, absolut unthätig bleibt. Wurde das Wolframylchlorid erhitzt, während es den Ammoniakdämpfen ausgesetzt war, so stellte sich langsam Reaktion ein; Chlorammoniumdämpfe bildeten sich, und nach einiger Zeit wurde die ganze Masse schwarz. Nur dann, als es einer intensiven Hitze ausgesetzt wurde, nahm das Produkt ein gleichmäfsiges Aussehen an. Als die Bildung von Chlorammonium aufhörte, wurde das Schiffchen nebst Inhalt im Ammoniakgas abgekühlt und die metallische Masse während der Nacht über Schwefelsäure stehen gelassen, damit etwa anhaftendes Ammoniak absorbiert werde. Teile des Präparates wurden auch auf Chlor geprüft, dasselbe erwies sich jedoch als abwesend.

Wolfram-Bestimmung.

Das Material wurde mehrere Male in einem Porzellantiegel mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde dann auf die Dauer von 15 Minuten direkt über der Flamme erhitzt. Die erhaltene Wolframsäure war hellgelb und frei von niedrigen Oxyden.

a) 0.1025 g Substanz gaben 0.1106 g WoO_3 = 85.75 % W,
b) 0.1028 g „ „ 0.1108 g „ = 85.49 % „

Stickstoff-Bestimmung.

Die Bestimmungen wurden durch Erhitzen der Substanz mit Natronkalk vorgenommen.

a) 0.1054 g Substanz gaben 0.00744 g N = 7.06 % N,
b) 0.1009 g „ „ 0.00665 g „ = 6.60 % „

Wasserstoff-Bestimmung.

0.1609 g Substanz gaben 0.0028 g Wasser = 0.193 %.

Die angegebenen Prozentzahlen führen zu der empirischen Formel $W_4N_4O_4H_2$, welche auch graphisch so dargestellt werden könnte, dafs sie das Vorhandensein von reduzierten Wolframylamidgruppen wiedergäbe, gerade wie dies von Smith und Lenher in ihrer Besprechung der Zusammensetzung der Produkte ausgeführt wurde, welche sie aus Molybdänylchlorid und Ammoniak darstellten.

Unser Wolframderivat ist pechschwarz und unlöslich in Wasser. Salzsäure greift es nicht an, während konzentrierte Salpetersäure dasselbe sehr schnell unter Funkensprühen oxydiert. Verdünnte Alkalien verändern es nicht, während Schmelzen mit kaustischem Natron Ammoniakgas frei macht. Beim Einführen desselben in eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silber veranlafst es die Ausscheidung von Krystallen metallischen Silbers. Wir nehmen an, dafs dieses Verhalten die Gegenwart metallischen Wolframs in der Verbindung anzeigt, denn es wurde bereits bemerkt, dafs metallisches Wolfram wie metallisches Molybdän[1] Silber quantitativ aus seinen Salzlösungen ausscheidet. In der Hoffnung, vielleicht einen direkten Beweis für die Gegenwart der Gruppe WO_2 (welche wir als gegenwärtig betrachten) zu erhalten, wenn wir unser Präparat in Schwefelsäure auflösten und die Lösung mit übermangansaurem Kali titrierten, machten wir den folgenden Versuch: Wir behandelten das schwarze Material mit Schwefelsäure (spez. Gew. 1.8) in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage lang bei Hitzegraden, welche zwischen 180—250° variierten. Das Präparat blieb jedoch unverändert. Wir müssen uns daher damit begnügen, unser Produkt so darzustellen, wie wir es bereits gethan haben, und uns der graphischen Darstellung desselben, wie wir es mit dem Molybdänderivat thaten, enthalten, wiewohl wir der Analogie gemäfs eine ähnliche Zusammensetzung ableiten könnten. Auch versuchten wir die Einwirkung von Ammoniak auf in Äther suspendiertes Wolframylchlorid (es ist in diesem Menstruum nicht löslich), sowie auf in Chloroform suspendiertes Wolframylchlorid, erhielten jedoch grüne Zersetzungsprodukte. — Unsere Versuche ergeben:

Erstens, dafs Wolframylchlorid sich sehr verschieden von Molybdänylchlorid verhält, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur einem Strome von Ammoniak ausgesetzt wird.

Zweitens, dafs das Reaktionsprodukt kein wahres Amid, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine Verbindung von reduzierten Amid-Molekülen ist, und

Drittens, dafs metallisches Wolfram in dem Produkt gegenwärtig ist.

Universität von Pennsylvanien, den 23. Mai 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1893.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **1**, 360.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über die Bedingungen der Bildung übersättigter Lösungen, von A. L. Potilitzin. (*Journ. der russ. phys. chem. Ges.* **25**, 73—75.)

Verfasser zeigte vor einigen Jahren (das. **21**, 258), daſs solche Körper übersättigte Lösungen geben, welche die Fähigkeit haben, unter den Versuchsbedingungen verschiedene Modifikationen oder verschiedene Hydrate zu bilden, und daſs sich die Existenz der letzteren auf Grund der ersteren Bedingung voraussagen läſst (das. **21**, 451). Versuche mit Calcium-, Baryum- und Strontiumbromat haben dargethan, daſs der Mangel an Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, damit zusammenhängt, daſs diese Salze nur in einer Modifikation existieren. Verfasser nimmt an, daſs diese Salze in den Lösungen keinerlei Veränderung (Bildung anderer Hydrate) erleiden. Die Salze krystallisieren mit 1 Mol. H_2O und verlieren dieses bei gewöhnlicher Temperatur selbst im trockenen Vakuum nicht. Nur solche Hydrate können übersättigte Lösungen geben, deren Dissoziationsspannung in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende Gröſse erreicht. *Brauner.*

Veränderung der Lösungen beim Durchgange durch Kapillaren, von M. J. Goldstein. (*Protokoll der russ. phys. chem. Ges.* **24**, 639.)

Der Verfasser behauptet, daſs gewisse Salzlösungen beim Durchgange durch Kapillaren (pulverförmige Kieselsäure) manchmal konzentrierter werden. Bei der darauffolgenden Diskussion wurde besonders eingewendet, daſs die Verdampfung des Lösungsmittels hierbei eine Rolle spielen mag.

Ferner behauptet Verfasser, er habe beobachtet, daſs die latente Lösungswärme bei der Auflösung von fein zerriebenen Körpern geringer ist, als bei der Anwendung groſser Stücke derselben, und zwar um eine Gröſse, welche der zum Zerreiben verbrauchten Arbeit entspricht. Hierzu bemerkt Mendelejeff, daſs die latente Schmelzwärme unendlich fein zerriebener Körper danach gleich Null sein müſste. *Brauner.*

Zur Abhandlung G. Tammanns: Über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen, von J. H. Meerburg. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 446—448.)

Die hier mitgeteilten Beobachtungen widersprechen der Porentheorie nicht. Doch scheint dem Verfasser die Auffassung Tammanns von der Wirkungsweise der benutzten Membranen die richtige zu sein. (Vgl. *diese Zeitschr.* **2**, 462, *Ref.*, sowie *Zeitschr. phys. Chem.* **10**, 255—264.) *Hofmann.*

Einwirkung der Temperatur auf das Drehungsvermögen der Flüssigkeiten, von A. Aignan. (*Compt. rend.* **116**, 725—727.)

Gemische von rechts- und linksdrehenden Flüssigkeiten, welche z. B. bei Natriumlicht inaktiv sind, zeigen bei Anwendung von Strahlen von gröſserer oder

geringerer Wellenlänge positive oder negative optische Aktivität. Denselben Einfluſs übt eine Steigerung oder Herabminderung der Temperatur aus. COLSON hatte beobachtet, daſs der Isobutylamyläther bei — 30° das Vorzeichen der Drehung wechselt. AIGNAN sucht diese Erscheinung dadurch zu erklären, daſs er in genanntem Äther zwei Arten Moleküle von entgegengesetztem Drehungsvermögen annimmt, oder einfacher noch dadurch, daſs die Moleküle, wie bei der Weinsäure, sich im flüssigen Zustande zu polymerisieren vermögen, so daſs also das dem einfachen Molekül des Körpers entsprechende Drehungsvermögen das bei höherer Temperatur beobachtete sein würde. *Rich. Jos. Meyer.*

Magnetische Rotation von Schwefel- und Salpetersäure und ihrer wässerigen Lösungen, sowie von Lösungen von Natriumsulfat und Lithiumnitrat, von W. H. PERKIN. (*Journ. chem. soc.* **63**, 57—75.)

Bemerkung über die Brechungsindices und magnetischen Rotationen von Schwefelsäurelösungen, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Journ. chem. soc.* **63**, 99—103.)

Über die Brechung von Strahlen mit groſser Wellenlänge in Steinsalz, Sylvin und Fluorit von HEINRICH RUBENS und BENJ. W. SNOW. (*Phil. Mag.* [5] **35**, 35—45.) *Moraht.*

Über den Ursprung der Farbe; I. Beziehung von Molekular- und Atomvolum zur Farbe, von WILLIAM ACKROYD. (*Chem. News* **67**, 27, 64—65, ferner 111—112, 147—148.)

Verfasser stellt das Gesetz auf: Ein Wachsen der Lichtabsorption nach der metachromatischen Reihenfolge ist von einer Steigerung des Molekular- und Atomvolums begleitet. *Moraht.*

Über das wahrscheinliche Spektrum des Schwefels, von JOSEPH SWEETMAN AMES. (*Chem. News* **67**, 40.)

Eine Reihe von Linien, die sich auf Photographien des Wasserstoffspektrums vorfanden, ohne dem Wasserstoff eigen zu sein, hält Verfasser für Linien des Schwefelspektrums. *Moraht.*

Die Zersetzung von Silber-Chloracetat im Lichte der OSTWALDschen Affinitätstheorie, von J. H. KASTLE. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 586—597.) *Moraht.*

Die Thermochemie der Jonen, von OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 501—514.)

Diese hochinteressanten Erörterungen können hier nicht im Auszug gebracht werden.

Über die Leitung der Elektrizität durch Metalle, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 515—520.)

Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers, von H. BRANDENBURG. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 552—576.) *Hofmann.*

Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur, von IW. SCHRÖDER. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 449—465.)

Wir entnehmen folgenden, annähernd gültigen Satz: Die Löslichkeiten in gleichen Abständen von den Schmelztemperaturen für verschiedene feste Körper und in verschiedenen Lösungsmitteln sind dieselben. *Hofmann.*

Der Wert des mechanischen Wärmeäquivalents, abgeleitet aus einigen Versuchen, die zum Zwecke der Feststellung der Beziehung

zwischen der elektrischen und mechanischen Einheit ausgeführt wurden, zugleich mit einer Untersuchung über die Wärmekapazität des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, von E. H. GRIFFITHS. (*Proc. Roy. Soc.* **58**, 6—18.)

Die Hydrattheorie von Lösungen. Einige Verbindungen von Alkylaminen und Ammoniak mit Wasser, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Journ. chem. soc.* **63**, 141—195.)

Einige Versuche über die Diffusion von Substanzen in Lösungen, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Phil. Mag.* [5] **35**, 127—134.) *Moraht.*

Die Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration und der Schwefelgehalt der gefrorenen und ungefrorenen Teile, von J. THILO. (*Chem.-Zt.* **16**, 1688—1689.)

Die Gefrierpunkte bilden eine unregelmäfsige Kurve. Der H_2SO_4-Gehalt des gefrorenen und flüssigen Teiles ist ungefähr an den Punkten der Kurvenmaxima und -minima gleich. Sonst ist der flüssige Teil reicher an SO_4H_2. *Hofmann.*

Über die Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen, von H. C. JONES. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 529—551.)

Die Arbeit enthält die Anwendung der früher beschriebenen Methode (Vergl. *diese Zeitschr.* **3**, 473 *Ref.*, *Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 110, sowie *diese Zeitschr.* **4**, 312, *Ref.* bezw. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 547.) auf Kaliumsulfat, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Chlorcadmium, Bromcadmium, Jodcadmium, Cadmiumnitrat und Chlorzink. Die Resultate stimmen im grofsen und ganzen mit den nach der Leitfähigkeitsmethode erzielten überein. *Hofmann.*

Die Dissoziation von Salzen in ihre Jonen durch Krystallwasser, von C. E. LINEBARGER. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 604—606.)

Verfasser kommt zu dem Schlusse, dafs Krystallwasser krystallisierte Salze in ihre Jonen dissoziiert, und stellt das allgemeine Gesetz auf, dafs krystallwasserhaltige Salze mehr oder weniger in ihre Jonen zerlegt sind. *Moraht.*

Über die Wasserstoffabspaltung bei den sauren Salzen, von A. A. NOYES. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 495—500.) *Hofmann.*

Die Dissoziation des Wassers, von J. J. WIJS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 492—494.)

Aus der bei der Einwirkung von Wasser auf Methylacetat eintretenden Verseifung berechnet Verfasser, indem er nur die Hydroxylionen berücksichtigt, den Bruchteil 0.1×10^{-7} vom Gehalt des Normalnatrons an den genannten Jonen für reines Wasser von 11°, was annähernd mit dem von OSTWALD aus der Leitungsfähigkeit des reinsten Wassers berechneten Werte übereinstimmt. *Hofmann.*

Die Dissoziation des Wassers, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 521—528.)

Aus der von KOHLRAUSCH bestimmten Leitfähigkeit berechnet Verfasser für den osmotischen Druck oder die Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen im reinen Wasser zu 0.6×10^{-6}, wenn die der normalen Lösungen $= 1$ gesetzt wird. Aus der Theorie der Gasketten berechnet er 0.9×10^{-6}. Aus dem nahen Zusammenfallen beider Werte läfst sich schliefsen, dafs die von KOHLRAUSCH beobachtete minimale Leitfähigkeit des Wassers 0.25×10^{-10} bei 18° mit ziemlicher Annäherung die wahre Leitfähigkeit des Wassers darstellt. *Hofmann.*

Die theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe, von J. J. v. LAAR. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 433—438.) *Hofmann.*

Anorganische Chemie.

Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper, von H. LANDOLT. (*Sitzber. d. kgl. Preufs. Akad. d. Wissensch.* [1893] 301—334.)

Nachdem die PROUTsche Hypothese durch die Arbeiten von STAS und MARIGNAC vollständig widerlegt war, haben verschiedene Forscher versucht, auf anderen Grundlagen die Beziehungen der chemischen Atome zu einer Urmaterie zu erklären. Nach LOTHAR MEYER ist es denkbar, „dafs die Atome aller oder vieler Elemente doch der Hauptsache nach aus kleineren Elementarteilchen einer einzigen Urmaterie, vielleicht des Wasserstoffes, bestehen, dafs aber ihre Gewichte darum nicht als genaue Vielfache voneinander erscheinen, weil aufser den Teilchen dieser Urmaterie etwa noch gröfsere oder geringere Mengen der wohl nicht ganz gewichtlosen, den Weltraum erfüllenden Materie, welche wir als Lichtäther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung der Atome eingehen“. Aus dieser und ähnlichen Hypothesen würde sich, wie Verfasser ausführt, die zulässige Annahme ergeben, „dafs, wenn in dem Moleküle einer Verbindung ein Element sich durch ein anderes ersetzt, an der eintretenden Gewichtsänderung auch die veränderte Menge des wägbaren Äthers Anteil hat. Somit könnte der Fall eintreten, dafs bei sehr genauer Wägung des Gesamtgewichtes zweier Körper vor und nach der chemischen Umsetzung nicht völlig gleich gefunden wird, indem eine gewisse Menge ponderabelen Äthers aus- oder eingetreten ist.“ Verfasser stellt nun zur Prüfung, ob derartige für uns konstatierbare Gewichtsveränderungen überhaupt vorhanden und eventuell von derartiger Gröfse sind, dafs dadurch eine wesentliche Beeinflussung der Atomgewichte stattfindet, Untersuchungen über folgende Reaktionen an:

1. Umsatz von Silbersulfat und Ferrosulfat in Silber und Ferrisulfalt;
2. Umsetzung von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasser;
3. Überführung von Jod in Jodwasserstoff mit Hülfe von Natriumsulfit;
4. Umsetzung von Chloralhydrat und Ätzkali in Chloroform und Kaliumformiat.

Die experimentelle Ausführung dieser aufserordentlich subtilen und höchst interessanten Untersuchungen ist im Original einzusehen. Die beobachteten Gewichtsänderungen für 100 g Reaktionsmasse schwanken zwischen — 0.146 mg (wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 0.014 mg) und + 0.067 mg (wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 0.006 mg). LANDOLT fafst dennoch das Endresultat dahin zusammen, „dafs bei keiner der angewandten Reaktionen sich eine Gewichtsänderung mit Bestimmtheit hat konstatieren lassen. Wenn solche dennoch bestehen sollten, so sind sie von einer derartigen Kleinheit, dafs dadurch die stöchiometrischen Rechnungen in keiner Weise beeinflufst werden. Demzufolge ist auch die der ganzen Arbeit zu Grunde gelegte Frage, ob die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen etwa davon herrühren, dafs bei den chemischen Umsetzungen der Körper eine gewisse Menge wägbaren Äthers aus- und eintritt, im verneinenden Sinne entschieden. Damit schliefst sich der letzte Ausweg, welcher der PROUTschen Hypothese noch offen geblieben war“. *Rosenheim.*

Die periodische Anordnung der Elemente, von P. J. F. RANG. (*Chem. News* **67**, 178.)

Verfasser schlägt eine neue tabellarische Anordnung der Elemente vor.

Rosenheim.

Ein neues System der Atomgewichte, zum Teil begründet auf die direkte Bestimmung der Molekulargewichte, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* **116**, 383—386.)

In seinen letzten Arbeiten hatte Verfasser seine mit gröfster Sorgfalt durchgeführten physikalischen Untersuchungen der wichtigsten Gase: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, mitgeteilt. Aus denselben ergab sich direkt das Molekular- und das Atomgewicht dieser Elemente. Durch Rechnung wird daraus das Atomgewicht anderer Körper abgeleitet. Im Silbernitrat ist das Verhältnis von $Ag:NO_3 = 1.7395$. Da nach den Untersuchungen von LEDUC $NO_3 = 61.61$ ist, so ergiebt sich für Ag das Atomgewicht 107.17; Chlor erhält dann die Zahl 35.21 statt 35.457 (STAS) u. s. w. (Vergl. *diese Zeitschr.* **2**, 265 *Ref.* und *Compt. rend.* **115**. 11; *diese Zeitschr.* **3**, 384 *Ref.* und *Compt. rend.* **115**, 1072.) *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Beziehungen zwischen den Perioden LOTHAR MEYERS und MENDELEJEFFS, von UGO ALOISI. (*Atti della R. Accademia dei Lincei.* [1893] 137.) *Sertorius.*

Die Verteilung der spezifischen Gewichte der Elemente im periodischen Systeme, von UGO ALOISI. (*Atti d. R. Accademia d. Lincei.* [1893] 190.)

Verfasser untersuchte die Beziehungen, welche zwischen den spezifischen Gewichten der symmetrisch zu dem mittleren Elemente, bezw. der mittleren Gruppe gelegenen Elementen der L. MEYERschen Perioden bestehen. Vergleicht man z. B. die Summe der spezifischen Gewichte von Na, Mg, Al mit der von P, S, Cl, so hat man fast gleich grofse Werte: 5.32 und 5.57 resp. 5.20. Dagegen ergeben sich in der ersten grofsen Periode für K, Ca, Sc 4.97, für V, Cr, Mn 19.5 und ferner für Cu, Zn, Ga 21.86, für As, Se, Br 13.6, also starke Differenzen. Diese werden jedoch ausgeglichen durch die achte Gruppe, denn die Summe von K, Ca, Sc, Fe, Co ist 21.37 und die von Ni, As, Se, Br 22.3. Analog verhält sich die zweite grofse Periode. Es haben also in den grofsen Perioden zwei Elemente der achten Gruppe zusammen mit den vier ersten eine Dichte, welche der des dritten Gliedes der achten Gruppe zusammen mit den vier letzten das Gleichgewicht hält. Daraus leitet Verfasser folgendes System ab:

K, Ca, Sc — Ti — Va, Cr, Mn, Fe, Co;
Ni, Cu, Zn, Ga — Ge — As, Se, Br;
Rb, Sr, Y — Zr — Nb, Mo(—), Ru, Rh;
Pd, Ag, Cd, Zn — Sn — Sb, Te, J.

Verfasser führt eine Reihe von Gründen an, die dafür sprechen, dafs die Verwandtschaft von Co zum Fe und von Ni zum Cu gröfser ist, als die von Co zu Ni, und ebenso die von Rh zu Ru und von Pd zu Ag gröfser ist, als die von Rh zu Pd.

Sertorius.

Eine allgemeine Methode zur Berechnung der Atomgewichte nach den Ergebnissen der chemischen Analyse, von G. HINRICHS. (*Compt. rend.* **116**, 695—698.)

Die Atomgewichte der meisten Elemente sind für $O = 16$ sehr annähernd ganze Zahlen oder ganze Einheiten $+ \frac{1}{2}$. Die Differenzen sind aufserordentlich

ring, und erhält man bei der Division derselben durch das Atomgewicht sehr eine Koeffizienten, welche die Abweichung für die Einheit darstellen.

Rosenheim.

estimmung der Atomgewichte durch die Grenzmethode, von G. Hinrichs. (*Compt. rend.* **116**, 753—756.)

Die kritischen Studien über Atomgewichtsbestimmungen (*diese Zeitschr.* **3**, 2 Ref.) haben Verfasser zur Verwerfung der Methode von Stas und zur ufstellung folgenden allgemeinen Grundsatzes geführt: „Um das wahre Atomwicht eines Elementes zu bestimmen, hat man eine Reihe von Experimentalstimmungen mit von Versuch zu Versuch wachsenden Quantitäten ibstanz auszuführen. Das wahre Atomgewicht ergiebt sich dann nicht aus em Mittel aller Versuche (Stas), sondern aus dem Grenzwert, welcher den h der Grenze O nähernden Gewichtsmengen entspricht . . .“ Die Anwendung eses Prinzipes wird an der Ableitung des Atomgewichtes des Wasserstoffes = 16) aus der Synthese des Wassers (Versuchsreihe von Dumas) erläutert. ergl. hierzu *diese Zeitschr.* **3**, 474.) *Rich. Jos. Meyer.*

agnetische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes, von Dewar. (*Chem. News* **67**, 210—211.)

Verfasser bestimmt die verschiedenen physikalischen Eigenschaften flüssigen uerstoffes und stellt fest, dafs das magnetische Moment desselben 1000 sei, das s Eisens zu 1000000 angenommen. *Rosenheim.*

le Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff, von H. N. Warren. (*Chem. News* **67**, 195.)

Verfasser entwickelt in kleinen geschlossenen Glasgefäfsen Knallgas und obachtet, dafs stets nach kurzer Zeit heftige Explosion eintritt. Der Druck ır ca. 180 Atmosphären stark. *Rosenheim.*

as Fortschreiten der Explosion in Gasen, von Harald B. Dixon. (*Chem. News* **67**, 39.)

Schlufsfolgerungen aus einer vor der Royal Society verlesenen Abhandlung, e sich nicht im Auszuge wiedergeben lassen. *Moraht.*

le Lösung von Luft in Seewasser, von A. E. Richardson. (*Chem. News* **67**, 99.)

Da die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit dem Drucke proportional eigt, mufs das Seewasser in gröfseren Tiefen beträchtliche Mengen Luft gelöst thalten. Beispielsweise mufs nach Richardson das Wasser in einer Tiefe von 80 Fufs sein eigenes Volum und in einer solchen von 40000 Fufs etwa das fache Volumen Luft absorbiert enthalten. *Moraht.*

otiz über die Übersättigung von Sauerstofflösungen in Wasser, von C. A. Seyler. (*Chem. News* **67**, 87.)

Einige Versuche bestätigen die Gillschen Resultate, dafs die gelöste auerstoffmenge weit höher ist, als dem Sättigungspunkt bei der Temperatur des assers entspricht (vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 156, Ref.), und erweisen nochmals ie Wichtigkeit der Kenntnis der Temperatur zur Zeit des Entnehmens der asserprobe. *Moraht.*

usdehnung des Wassers unter konstantem Druck und konstantem Volumen, von E. H. Amagat. (*Compt. rend.* **116**, 779—783.)

eobachtungen über eine Reihe von anderen Formen des Schnees bei sehr tiefen Temperaturen, von G. Nordenskiöld. (*Compt. rend.* **116**, 770—771.) *Rich. Jos. Meyer.*

Die chemische Beschaffenheit der Atmosphäre von früheren geologischen Epochen bis auf die Jetztzeit, von F. L. Phipson. (*Chem. News* **67**, 135—136.)

Historische Darlegung der verschiedenen Theorien über diesen Gegenstand.

Die chemische Beschaffenheit der Atmosphäre und ihre Beziehung zu geologischen Veränderungen, von J. Morris. (*Chem. News* **67**, 209—210.)

Kurze Bemerkung zu der vorigen Abhandlung. *Rosenheim.*

Über die Superoxyde und sogenannten Doppelhalogenide, von Douglas Carnegie. (*Amer. Chem. Journ.* **15**, 1—12.)

ABC und AD seien zwei Moleküle; dann wirkt A mit der gleichen, aber entgegengesetzten Kraft auf BC ein, wie BC auf A, ebenso A auf D, wie D auf A. Daraus folgt, dafs die Kraft, die ein Atom ausübt, für das Atom konstant ist: also mufs nach Carnegie ein Molekül DBC existenzfähig sein. Ersetzt man nach diesem Grundsatz den Wasserstoff der beständigen Metallhydroxyde durch die Hydroxylgruppe, so würde man mit oder ohne Wasseraustritt zu Peroxyden kommen, die den Thatsachen nicht entsprechen. Doch lassen sich die Superoxyde nach dem Prinzip ableiten, den Wasserstoff in den beständigen Metallhydroxyden mit oder ohne Wasseraustritt durch den restierenden Atomkomplex des gleichen Metallhydroxydes zu ersetzen — z. B. entsteht durch Ersatz eines H in $\overset{II}{M}\begin{smallmatrix}-OH\\-OH\end{smallmatrix}$ durch den Rest $\overset{II}{M}\begin{smallmatrix}-OH\\-O-\end{smallmatrix}$ der Körper $\overset{II}{M}\begin{smallmatrix}-OH\ \ HO-\\-O-O-\end{smallmatrix}\overset{II}{M}$, bezw. $\overset{II}{M}\begin{smallmatrix}-O.O-\\-O.O-\end{smallmatrix}\overset{II}{M}$. Für alle Gruppen des periodischen Systems durchgeführt, ergeben sich nach diesem Prinzip als mögliche Superoxyde für die

1. Gruppe: H_2O_2 bis H_2O_4, bezw. K_2O_2 bis K_2O_4; — 2. Gruppe: $MO_2(OH)_2$ und MO_2; 3. Gruppe: M_2O_4, M_2O_5 und M_2O_6; — 4. Gruppe: M_2O_5, M_2O_6, M_2O_7 und M_2O_8; — 5. Gruppe: M_2O_6, M_2O_7 und M_2O_8; 6. Gruppe: M_2O_7 und M_2O_8; — 7. Gruppe: MO_4; — 8. Gruppe: keines, da Hydrate von OsO_4 und RuO_4 nicht beständig sind. — Die Superoxyde müssen unbeständiger als die normalen Oxyde, durch Wasser und sehr verdünnte Säuren, wahrscheinlich unter Wasserstoffsuperoxydbildung, zersetzlich sein und als charakteristische Reaktion wahrscheinlich mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure ozonisierten Sauerstoff entwickeln.

Bei Anwendung des anfangs erwähnten allgemeinen Prinzips auf die Halogenverbindungen gelangt man für Gruppe I zu den Perhalogeniden KX_3, KX_5 und KX_7, — z. B. $KJ_2.J + Cl_2J - J_2 = KJ_2Cl_2$, ferner $KJ_2Cl_2 + JCl_3 - J_2 = KJCl_2.Cl_3$. — Gruppe II liefert die Doppelsalze KMX_3, K_2MX_4, K_3MX_5 u. s. w. bis K_6MX_8; — Gruppe III die Salze KMX_4, K_2MX_5 u. s. w. bis K_9MX_{12}; — Gruppe IV ergiebt zwei Reihen von Doppelsalzen, und zwar:

1. KMX_5, K_2MX_6 u. s. w. bis $K_{12}MX_{16}$ und 2. KMX_3, K_2MX_4 u. s. w. bis K_6MX_8.

Von einer Durchführung der nach Carnegies Theorie möglichen Perhalogenide für die übrigen Gruppen des periodischen Systems wird abgesehen, da zur Zeit noch zu wenig Beispiele von Doppelsalzen aus diesen Gruppen bekannt sind.

Im allgemeinen giebt es drei Klassen von Perhalogeniden: 1. Solche, welche nicht mehr Alkalihalogenid enthalten, als die Anzahl Halogenatome in dem Molekül des anderen Metallhalogenids; 2. solche, welche eine zwischen der ersten Klasse und der doppelten Menge liegende Zahl Alkalihalogenidmolekel enthalten; 3. solche, welche eine Anzahl Alkalihalogenidmolekel enthalten, die zwischen der zweifachen und dreifachen Menge der ersten Klasse liegt.

Die meisten bekannten Perhalogenide gehören zu der ersten Klasse. doch scheinen Ammoniumhalogenide geneigter zur Bildung von Doppelsalzen höherer Ordnung zu sein. Die Beständigkeit der Doppelsalze sinkt mit dem Steigen der Klasse, doch ist dieses Sinken geringer bei den Ammonsalzen, als bei denen der Alkalimetalle. Mannigfache Zwischenverbindungen sind nach CARNEGIES Theorie möglich und auch teilweise schon bekannt. *Moraht.*

Die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure; I. Reduktion von Salpetersäure durch Kupfer, von PAUL C. FREER und GEO. O. HIGLEY. (*Amer. Chem. Journ.* **15**, 71—81.)

Sorgfältige Versuche führen zu dem Schlufs, dafs die einzigen Reduktionsprodukte von Salpetersäure vom spez. Gew. 7.40 im Überschufs durch Kupfer N_2O_3 und NO_2 sind, und zwar im Verhältnis von etwa 10% des ersteren und 90% des letzteren; Temperaturwechsel übt nur geringen Einflufs auf dieses Verhältnis aus. *Moraht.*

Über Amidophosphorsäure, von H. N. STOKES. (*Amer. Chem. Journ.* **15**, 198—214.)

Von den durch Ersatz der Hydroxylgruppen in der Orthophosphorsäure durch die Amidogruppe möglichen Körpern sind die Amido- und Diamidophosphorsäure noch nicht bekannt. Denn der in FEHLINGS und LADENBURGS Wörterbuch als $PO.NH_2(OH)_2$ angegebene, von SCHIFF dargestellte Körper „Phosphaminsäure“ hat nach SCHIFF selbst die Zusammensetzung PO.NH.OH. Die sonst schwer darstellbare Amidophosphorsäure $PO.NH_2(OH)_2$ läfst sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsäureäther erhalten. Denn durch Auflösen von $PO.Cl.(OC_6H_5)_2$ in Alkohol und Zusatz von alkoholischem Ammoniak bildet sich in schönen Krystallen $PO(OC_6H_5)_2NH_2$, das durch Verseifen mit Ammoniak oder Baryt $PO.NH_2.(OC_6H_5).OH$ und mit Kali- oder Natronlauge Amidophosphorsäure liefert. Die freie Säure entsteht durch Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und Fällen mit Alkohol in feinen mikroskopischen Krystallen. Sie bildet saure und neutrale Salze, von denen die sauren ausnahmslos, die neutralen meist krystallin sind. Durch Kochen in wässeriger oder angesäuerter Lösung zerfällt sie fast momentan in Ammoniak und Phosphorsäure. Die kalte Lösung hält sich kurze Zeit, geht dann aber schnell in primäres Ammonphosphat über. Kalte verdünnte Mineralsäuren beschleunigen die Zersetzung, doch ist das Produkt zunächst nicht Phosphorsäure, sondern eine Säure oder Säuregemisch, das einen weifsen Silberniederschlag liefert. Bei 100° geht die freie Säure ohne Gewichtsverlust wahrscheinlich in Ammonmetaphosphat über; die sauren Salze geben beim Erhitzen Ammoniak ab und hinterlassen Metaphosphate. Krystallwasserhaltige neutrale Salze gehen zunächst in Ammonsalze über und hinterlassen später Pyrophosphate, mit Ausnahme des Silbersalzes. Dasselbe verliert bei 180° die Hälfte seines Stickstoffes als Ammoniak unter Bildung eines beständigen Pyrimidophosphats $NH\left\langle\begin{matrix}PO(OAg)_2\\PO(OAg)_2\end{matrix}\right.$, das sich ohne Veränderung und ohne Gewichtsverlust auf Rotglut bringen läfst. Charakteristisch sind das in Wasser fast unlösliche saure Natriumsalz und das mit Ammonmagnesiumphosphat isomere neutrale Magnesiumsalz. Dargestellt wurden folgende Verbindungen:

Diphenylamidophosphat $PO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\(OC_6H_5)_2\end{matrix}\right.$, Phenylamidophosphorsäure $PO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\OC_6H_5\\OH\end{matrix}\right.$,

Saures Ammonphenylphosphat, lange Prismen,

Ammonphenylamidophosphat $PO\begin{cases}NH_2\\OC_6H_5\\ONH_4\end{cases}$, leicht löslich in Wasser, Silberphenylamidophosphat $PO\begin{cases}NH_2\\OC_6H_5\\OAg\end{cases}$, Blättchen mit Perlglanz,

Baryumphenylamidophosphat, wasserlösliche Blättchen, — Bleiphenylamidophosphat, glänzende Blättchen, fast wasserunlöslich, — Saures Kalium-Amidophosphat, wasserlöslich, unlöslich in Alkohol, — Neutrales Kalium-Amidophosphat, sehr leicht in Wasser löslich, — Saures Natrium-Amidophosphat, hexagonale Kryställchen, kaum löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, — Neutrales Natrium-Amidophosphat, leicht löslich in Wasser, — Saures Lithium-Amidophosphat, schwer löslich, — Saures Ammon-Amidophosphat, leicht lösliche Nadeln, — Kalium-Ammon-Amidophosphat, leicht zersetzlich, — Saures Hydroxylamin-Amidophosphat, schwer löslich, — Saures Baryum-Amidophosphat mit $2^1/_4H_2O$, schwer löslich, — Neutrales Baryum-Amidophosphat + H_2O, schwer lösliche rhombische Plättchen, — Saures Calcium-Amidophosphat, schwer löslich, — Neutrales Calcium-Amidophosphat, schwer löslich, — Saures Magnesium-Amidophosphat + $3^1/_4H_2O$, unlöslich in NH_4Cl, — Neutrales Magnesium-Amidophosphat + $7H_2O$, merklich löslich in Wasser, leicht in verdünntem Salmiak, — Saures Mangan-Amidophosphat, wasserhaltig, schwer löslich, — Neutrales Mangan-Amidophosphat, weifs, amorph, — Saures Zink-Amidophosphat, schwer löslich in Wasser, — Neutrales Zink-Amidophosphat, weifs, amorph, merklich löslich, — Kobalt-Amidophosphate: sauer: schwer löslich; neutral: rot, amorph, — Nickel-Amidophosphate: sauer: schwer löslich; neutral: amorph, fast farblos, — Ferro-Amidophosphate: sauer: regulär, fast unlöslich in Wasser und NH_4Cl, löslich in NH_3; neutral: grünlich, amorph, — Ferri-Amidophosphate: beide weifs, amorph, unlöslich in Essigsäure, — Aluminium-Amidophosphat, weifs, amorph, löslich in Ammoniak, — Chrom-Amidophosphat, amorph, fast farblos, — Cupri-Amidophosphate: sauer: fast unlöslich; neutral: amorph, wenig löslich, — Cadmium-Amidophosphat, schwer erhältlich, leicht Doppelsalzbildung, — Blei-Amidophosphat, wenig löslich in Wasser, wohl das saure Salz, — Saures Silber-Amidophosphat, krystallin, merklich löslich in Wasser, leicht in HNO_3 und CH_3COOH, sowie NH_3, nicht lichtempfindlich, — Neutrales Silber-Amidophosphat, krystallin, lichtunempfindlich, fast unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3 und NH_3, — Freie Amidophosphorsäure, mikroskopische Krystalle, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, giebt mit $AgNO_3$ ohne Zusatz von Ammoniak oder Alkohol keinen Niederschlag. *Moraht.*

Das Atomgewicht des Bors, von W. Ramsay und Emily Aston. (*Journ. chem. soc.* **68**, 207—217.)

Die Bestimmung des Krystallwassers in reinem Borax ergab B = 10.921, die Umwandlung desselben in NaCl ergab B = 10.952—10.966 (O = 16, Na = 23.05, Cl = 35.45). *Moraht.*

Zersetzung der Alkalialuminate durch Kohlensäure, von A. Ditte. (*Compt. rend.* **116**, 386—388.)

Bei der Einwirkung einer Lösung von kohlensaurem Kali auf eine Alkalialuminatlösung bildet sich eine Fällung von $5CO_2.3K_2O.Al_2O_3$; dabei wird Alkali frei, welches auf das Doppelkarbonat zersetzend wirkt, so dafs ein Gleichgewichtszustand eintritt. Läfst man Kohlensäuregas auf die Oberfläche einer, etwas freies Alkali enthaltenden Aluminatlösung strömen, so hindert das sich bildende Alkalikarbonat die Entstehung des Doppelkarbonates; das Aluminat zersetzt sich aber

ıter Abscheidung der krystallisierten Verbindung $Al_2O_3.3H_2O$. Leitet man ıgegen die Kohlensäure in die Lösung ein, so scheidet sich ein Gemisch von ›hlensaurem Doppelsalz und krystallisierter Thonerde ab; läfst man dann die ösung verschlossen stehen, so zersetzt sich das gelöste Aluminat allmählich, und ıs frei werdende Alkali zerlegt das Doppelsalz, so dafs schliefslich nur $Al_2O_3.3H_2O$ ch abscheidet. Siehe *diese Zeitschr.* **8**, 477 Ref. und *Compt. rend.* **116**, 183.

Rich. Jos. Meyer.

ntersuchungen über das Samarium, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* **116**, 674—677.)

Einige spektroskopische Notizen. Vergl. *diese Zeitschr.* **4**, 316, Ref.

Rosenheim.

xperimentelle Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in Luft, von R. ERNST. (*Chem.-Zt.* **17**, Rep. 2.)

Der Anfang der CO^2-Bildung liegt bei 400° und wächst die letztere bis zu)0°, woselbst sie ein Maximum erreicht. Nebenher entstehen nur geringe [engen von CO. Bei höherer Temperatur wird allmählich das CO überwiegend, s bei 995° und darüber hinaus nur noch CO auftritt. *Hofmann.*

ine merkwürdige Bildungsweise des Elementes Silicium, von H. N. WARREN. (*Chem. News* **67**, 136—137.)

Zu einem Schmelzflufs von 4 Teilen Kieselfluorkalium, 1 Teil Chlorkalium ıd 2 Teilen Kaliumkarbonat wurde bei hoher Temperatur Aluminium gebracht, und ı resultierte eine Legierung, die ca. 80 % Silicium enthielt. Wurde dieselbe nun ;i sehr hoher Temperatur weiter mit Aluminium behandelt, so wurden schön ısgebildete schiefe Oktaeder von reinem Silicium erhalten. *Rosenheim.*

emischte Doppelhalogenide von Blei und Kalium, von CHARLES H. HERTY. (*Amer. Chem. Journ.* **15**, 81—104.)

Aus Auflösungen von Bleijodid in wässerigen Bromkaliumlösungen scheiden ch nur Gemenge von $KPbJ_3$ und $KPbBr_3$ aus; trotz aller Mühe wollte es nicht ;lingen, Körper wie $PbJ_2.KBr$, oder $PbBr_2.KJ$ darzustellen. *Moraht.*

Teitere Untersuchungen bezüglich der Wismutmetallurgie, von EDWARD MATTHEY. (*Chem. News* **67**, 63—64.)

Tolframo-Oxyd — ein neues Oxyd des Wolframs —, begleitet von Niob-Oxyd, von WM. P. HEADDEN. (*Amer. J. science (Sill.)* **45**, 280—286.)

Die bei der früheren Darstellung von Eisenzinnverbindungen (*diese Zeitschr.* **8**, 38, Ref.) erhaltenen Rückstände bestanden aus Gemengen von NbO und WO, ıeist im Verhältnis von 10NbO + 4WO und verhielten sich wie NbO. Aus dem ıechanischen Gemenge liefs sich das Oxydul WO absondern; es bildet hexagonale ryställchen von lichtgrauer bis zinnweifser Farbe mit Metallglanz, ist härter als las und giebt einen dunkelgrauen Strich. HCl, HFl und H_2SO_4, sowie kochende :OH wirken nicht merklich ein, HNO_3 und Königswasser verwandeln es in Volframsäure. Die Krystalle halten sich an der Luft und unter Wasser, gehen ber bei Rotglut allmählich in Wolframsäure über, und zwar mit Volumvergröfserung nd ohne Leuchten, wie bei NbO. *Moraht.*

Über die Flüchtigkeit des Mangans, von S. JORDAN. (*Compt. rend.* **116**, 752—753.)

Verfasser betont die Übereinstimmung der Beobachtungen von LORENZ und IEUSLER (*Diese Zeitschr.* **8**, 225) über die Verflüchtigung des Mangans bei hohen 'emperaturen mit den von ihm selbst erhaltenen Resultaten. *Rich. Jos. Meyer.*

Manganborat, seine Konstitution und Eigenschaften, von W. N. Hartley und Hugh Ramage. (*Journ. chem. soc.* **63**, 129—137.)

Borax fällt aus Mangansulfatlösung ein Salz, das nach dem Trocknen im Vakuum die Formel $MnH_4(BO_3)_2 . H_2O$, bei 100° $MnH_4(BO_3)_2$ besitzt; dasselbe verliert bei 170° abermals 1 Mol. H_2O, und das letzte bei beginnender Rotglut. Durch überschüssigen Borax und namentlich durch Zusatz von Natronlauge wird die Ausbeute gesteigert. Untersuchung der Löslichkeitsgrade in Wasser und einigen Salzlösungen bei wechselnden Temperaturen.

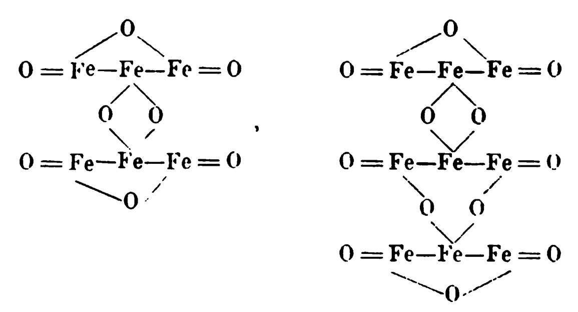
Die Hydrate von Manganosulfat, von C. E. Linebarger. (*Amer. Chem. Journ.* **15**, 225—248.) *Moraht.*

Die Konstitution magnetischen Eisenoxyds, von W. G. Brown. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **7**, 26—28.)

Als entsprechend der Anforderung, dafs jedes Eisenatom vier- und jedes Sauerstoffatom zweiwertig ist, stellt Verfasser die Formeln auf

$$O=Fe-Fe-Fe=O \quad (\text{erstes und drittes Fe durch } O \text{ verbunden; mittleres } Fe=O)$$

oder polymer:



u. s. w., hält aber die Emmenssche Formel (*Diese Zeitschr.* **4**, 317. Ref.) für eine bessere Erklärung des chemischen und physikalischen Verhaltens des magnetischen Eisenoxyds. *Moraht.*

Über ein Eisenchlorobromid, von C. Lenormand. (*Compt. rend.* **116**, 820—823 und *Journ. Pharm. Chim.* [5] **27**, 503—506.)

Erhitzt man wasserfreies Eisenchlorür mit einem Überschufs von Chlor mehrere Tage lang im geschlossenen Rohr auf 100°, so erhält man leicht flüchtige, hygroskopische, undurchsichtige, dunkle Krystalle der Zusammensetzung $FeCl_2Br$; dieselben sind in Wasser unter Wärmeentwickelung sehr leicht löslich, löslich auch in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Toluol. Die Verbindung giebt beim Erhitzen Brom ab, ist aber im geschlossenen Rohr mit einem geringen Überschufs von Brom sublimierbar. Sie entsteht in wässeriger Lösung, wenn man eine neutrale Lösung von Eisenchlorür mit Brom versetzt; die dunkelrote Flüssigkeit zersetzt sich bald, wird sauer und enthält dann Eisenoxyd im kolloidalen Zustande gelöst. *Rich. Jos. Meyer.*

Über Nitro-Kupfer, von P. Sabatier und J. B. Senderens. (*Compt. rend.* **116**, 756—758.)

Eine Ergänzung der früher gemachten Angaben über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Metalle (*diese Zeitschr.* **2**, 271 Ref.), Darstellung, Analyse und Eigenschaften des „Nitro-Kupfers" Cu_2NO_2 enthaltend. Die Verbindung zeigt

alle Reaktionen des reinen Stickstoffdioxydes und kann deshalb in vielen Fällen an Stelle desselben angewandt werden. *Rich. Jos. Meyer.*

Über ein dem Atakamit analoges Kupferoxybromid, von J. DUPONT und H. JANSEN. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 193—195.)

Durch Erhitzen von Kupferoxyd mit einer Kupferbromidlösung auf 200°, oder besser durch Erhitzen einer verdünnten neutralen Kupferbromidlösung allein auf 250°, wurde das Oxybromid $3CuO.CuBr_2.3H_2O$ in grünen, rhombischen Blättchen erhalten; die Verbindung ist also isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung, dem Atakamit, während BRUN, welcher dieselbe durch spontane Oxydation einer Lösung von Kupferbromid in Bromkalium darstellte (*Bull. soc. chim.* [3] 2, 211), Krystalle von quadratischem Habitus erhielt. Analog wurde aus Kupferchlorid der Atakamit dargestellt. Beide Verbindungen verlieren bei 200° $^2/_3$, bei 250° den Rest ihres Wassers, indem CuO und $CuCl_2$, resp. $CuBr_2$ zurückbleiben, woraus Verfasser auf die Konstitutionsformeln

$$\begin{matrix} Cu{<}^{Br}_{O} \\ Cu{<}_{OH} \end{matrix} + H_2O \text{ und } \begin{matrix} Cu{<}^{Cl}_{O} \\ Cu{<}_{OH} \end{matrix} + H_2O$$

schliefsen. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Reduktion von Silbernitrat unter der Einwirkung des Lichtes, von M. ROUX. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 27, 510—511.) *Hofmann.*

Über die Zusammensetzung des durch Schwefelwasserstoff in einer Kalium-Iridiumchloridlösung erzeugten Niederschlages, von M. ANTONY. (*Gazz. chim. Ital.* [1893] 184.)

Bei Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf eine wässerige Lösung von Kalium-Iridiumchlorid entsteht nach den Beobachtungen des Verfassers nicht Iridiumbisulfid, wie BERZELIUS und FELLENBERG annahmen, noch tritt eine Reduktion zu Iridiumchlorür, wie CLAUS angiebt, oder Bildung von Kalium-Iridiumsesquichlorid und darauffolgender Niederschlag von Sesquisulfid ein, sondern es bildet sich eine Mischung von Bisulfid und Sesquisulfid, und der Gehalt an letzterem hängt von der Temperatur ab, bei welcher operiert wird. Bei 0° bildet sich nur sehr wenig Sesquisulfid, die Menge nimmt bei steigender Temperatur zu; bei kochender Lösung tritt zuerst Reduktion zu Sesquichlorid ein, aus dem man dann Sesquisulfid erhält. *Sertorius.*

Darstellung des Iridiumbisulfides und des Lithium-Iridiumchlorides, von M. ANTONY. (*Gazz. chim. Ital.* [1893] 190.)

Iridium zeigt in seinem Verhalten gegen H_2S grofse Analogie mit dem Gold. Verfasser wollte daher die Reindarstellung des IrS_2 in gleicher Weise versuchen, wie Au_2S_3 gewonnen wird, nämlich auf trockenem Wege. Scharf getrocknetes Lithiumchlorid wurde bei ca. 100° mit Iridium gemischt und die Mischung mit trockenem Chlor bei ca. 300° behandelt, die Masse dann mit Wasser aufgenommen und zur Krystallisation gebracht. Die bei 90—100° getrockneten Krystalle wurden bei —10° der Einwirkung von H_2S ausgesetzt, die Temperatur aber allmählich gesteigert bis ca. +4 oder +7°. Oberhalb +10° findet S-Abscheidung statt. Aus der Masse werden die Chloride durch Alkohol ausgezogen. IrS_2 ist ein braunes, luftbeständiges Pulver, das weder von HCl, noch von konzentrierter HNO_3 angegriffen wird. Rauchende HNO_3 oxydiert es zu Iridiumsulfat, Königswasser zersetzt es sehr leicht. Ammoniumsulfid und Polysulfid, ebenso Alkalisulfhydrate lösen es nicht. Beim Erhitzen unter Luftabschlufs verliert es die Hälfte Schwefel. An der Luft erhitzt, giebt es (wie IrS) metallisches Iridium. *Sertorius.*

Über die Einwirkung von Ätzkali und Ätznatron auf reines Gold und Silber, von W. Dittmar und D. Prentice. (*Journ. soc. chem. industr.* **12**, 248—250.)

Verfasser schmelzen chemisch reines Ätzkali und Ätznatron in Gold- und Silbertiegeln, konstatieren, dafs die Alkalien nach einem Schmelzen von 10 Minuten wasserfrei sind, und dafs die Angreifbarkeit der Metalle von den wasserfreien Schmelzen eine sehr geringe ist. Gold wird fast gar nicht, Silber von Ätznatron sehr wenig, etwas mehr von Ätzkali angegriffen. *Rosenheim.*

Analytische und angewandte Chemie.

Elektrochemische Analyse, von R. Behrend. (*Zeitschr. physik. Chem.* *11*, 466—491.)

Setzt man in der Kette Quecksilber — $\frac{n}{10}$ Merkuronitrat, $\frac{n}{10}$ Merkuronitrat — Quecksilber, welche keine Potentialdifferenz der Elektroden zeigt, zu einer der Lösungen Merkuronitrat, so erhält man eine Potentialdifferenz in dem Sinne, dafs das Quecksilber unter der mit Chlorkalium versetzten Lösung negativ wird gegen das unter der unveränderten Nitratlösung. In dem Augenblick nun, wo alles Merkuronitrat ausgefällt ist, steigt die Potentialdifferenz sehr schnell. Bringt man umgekehrt in einer Kette Quecksilber — Merkuronitrat — Chlorkalium — Quecksilber zu der Chlorkaliumlösung Merkuronitrat, so sinkt im Augenblick der völligen Ausscheidung des Chlors die Potentialdifferenz rapid, und man kann diese plötzliche Änderung benutzen, um den Punkt der völligen Ausfällung einer Merkuronitratlösung durch Chlorkalium, und umgekehrt, mit grofser Schärfe zu erkennen. Auch auf Jodkalium, Bromkalium und wahrscheinlich auch Cyan, Rhodansalze läfst sich das Verfahren anwenden. *Hofmann.*

Über die zweckmäfsigste Elektrizitätsquelle für chemische Laboratorien, von K. Elbs. (*Chem.-Zt.* **17**, 97—98.)

Wo keine Dynamomaschine zu haben ist, bedient man sich nach Elbs am besten einer Kombination von Thermosäule mit Accumulatoren. *Hofmann.*

Die gleichzeitige Ausscheidung von Kupfer und Antimon durch den galvanischen Strom, von W. Hampe. (*Chem. News* **67**, 103.)

Bei der Elektrolyse antimonhaltiger Kupferverbindungen ist das ausgeschiedene metallische Kupfer stets durch Antimon verunreinigt. *Moraht.*

Zum mikrochemischen Nachweis des Schwefels, von F. Emich. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 163—167.)

Von der auf Schwefel zu prüfenden Substanz wird eine kleine gut gepulverte Probe auf einem Objektglas mit 5—25⁰/₀iger Chlorcalciumlösung befeuchtet und dann je nach Bedarf längere oder kürzere Zeit der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Es bilden sich zahlreiche Gipskrystalle, die unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen sind. Verfasser hat zahlreiche künstliche und natürliche Sulfide geprüft und findet, dafs ein $\frac{1}{50000}$ mg Schwefel noch deutlich nachweisbar ist. Auch für einige organische Verbindungen ist die Probe anwendbar. *Rosenheim.*

Zur Bestimmung des Kaliums, von E. W. Hilgard. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 184—185.)

Angabe einiger praktischen Handgriffe zur Reduktion von Kaliumplatinchlorid. *Rosenheim.*

asche Reduktion des Kaliumplatinchlorids, von H. Bornträger. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 188.)

Kaliumplatinchlorid wird in kochendem Wasser gelöst, durch flüssige Kaliseife n Doppelsalz von Kaliumchlorid und Platinoleat gefällt, das beim Glühen im orzellantiegel schnell ein schönes Platinmohr ergiebt, welches durch Auswaschen it heifsem Wasser von Chlorkalium befreit wird. *Rosenheim.*

um Nachweis des Ammoniaks mit Nesslers Reagens, von L. L. de Koninck. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 188.)

Nesslers Reagens giebt bei Gegenwart von Alkohol keine Reaktion auf mmoniak. *Rosenheim.*

'ber die Trennung des Strontians vom Kalk, von R. Fresenius. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 189—203.)

Verfasser untersucht eingehend die zur Trennung des Strontians vom Kalk ngegebenen Methoden und kommt zu dem Ergebnisse, dafs, abgesehen von ıdirekten Methoden, Kalk und Strontian nebeneinander zu bestimmen, zu einer irklichen Trennung nur die von H. Rose verbesserte Stromeyersche, die Beandlung der wasserfreien Nitrate mit einer Mischung gleicher Volumina absoluten lkohols und Äthers empfohlen werden kann. *Rosenheim.*

'ber die Reaktionen der Ferrisalze mit Sulfocyaniden, von J. H. Gladstone. (*Chem. News* **67**, 1—3.)

'ber die Reaktionen von Ferrisalzen mit Sulfocyaniden, von H. M. Vernon, (*Chem. News* **66**, 177, **67**, 66.)

Kontroverse zwischen Vernon und Gladstone; in analytischer Hinsicht von Vichtigkeit ist die abermalige Bestätigung der Thatsache, dafs die Lösungen von hodaneisen ihre Farbe nicht proportional der Verdünnung ändern, sondern in 'eit höherem Grade. Vergleiche auch G. Manganini, *Rend. d. R. Accad. d. Lincei* , 104, sowie G. Krüss und H. Moraht, *Diese Zeitschr.* **1**, 399. *Moraht.*

infache Trennung des Eisens von der Thonerde, von H. Bornträger. (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 187.)

Eisen und Thonerde werden zusammen geglüht und gewogen, die Oxyde in Salzäure gelöst, die Lösung mit Kalilauge neutralisiert und mit neutraler flüssiger Kaliseife ehandelt. Es fallen Eisen- und Thonerdeoleat aus, doch mufs in der Hitze gefällt und berschuls der Seife vermieden werden. Der Niederschlag der Oleate wird auf dem 'ilter mit Petroleum behandelt, wobei das Eisensalz in Lösung geht, während die honerdeverbindung quantitativ zurückbleibt und verascht werden kann. *Rosenheim.*

ur Trennung von Eisen und Aluminium, Mangan, Zink und Calcium, von B. Kosmann. (*Stahl und Eisen* **13**, 431.)

Statt mit Natriumacetat zu fällen, bewirkt Verfasser die Trennung der obenenannten Metalle durch Essigsäure und Ammoniak. Die Lösung wird erst mit mmoniumkarbonat in der Kälte schwach überneutralisiert, dann mit Essigsäure ehandelt, bis der Niederschlag gerade gelöst ist und dann der Überschufs von ssigsäure mit Ammoniak entfernt. Dies Verfahren soll mancherlei Vorzüge or der Acetatmethode haben. *Rosenheim.*

'ber die Verwendung von Nitroso-β-naphtol in der quantitativen Analyse insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt, von G. v. Knorre. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1893] 264—269.)

Verfasser giebt eine Zusammenstellung der mit seiner früher angegebenen lethode (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1885] 699) von ihm und anderen Forschern ge-

machten Erfahrungen und beschreibt einige neue Handgriffe für die Anwendung des Trennungsverfahrens. *Rosenheim.*

Über die analytische Behandlung des durch Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen erzeugten Niederschlages bei gewöhnlichen Übungsanalysen, von M. Antony und E. Niccoli. (*Gazz. chim.* [1892] 408.)

Die gebräuchliche Methode, die gefällten Sulfide nach ihrer Löslichkeit in Schwefelammonium in zwei Gruppen zu teilen, ist nicht streng exakt, da einige der als löslich geltenden Sulfide es nur zum Teil sind, während andere, als unlöslich betrachtete, doch teilweise in Lösung gehen, besonders bei Gegenwart löslicher Sulfide. Die Verfasser schlagen deshalb vor, den Niederschlag in drei Gruppen zu teilen: 1. Sulfide, die von Salzsäure zersetzt werden (Antimon, Zinn, Wismut, Cadmium, Blei); 2. Sulfide, die von Salzsäure nicht angegriffen, aber von Salpetersäure zersetzt werden (Arsen, Kupfer); 3. Sulfide, die weder von Salzsäure noch von Salpetersäure angegriffen werden (Quecksilber, Platin und Gold). *Sertorius.*

Über eine neue volumetrische Bestimmung des Quecksilbers, von M. Laborde. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **27**, 507—509.)

Im Sinne der Gleichung: $SnCl^2 + 2HgCl^2 = SnCl^4 + 2HgCl$ läfst sich die Titration ausführen mit einer Lösung von Zinnchlorür und einer solchen von Quecksilberchlorid zum Zurücktitrieren. Der nachteilige Einflufs freier Mineralsäuren wird aufgehoben durch Zusatz von Ammoniak und Ammoniumacetat. Das Ende der Reaktion bezeichnet das Auftreten der braungrauen Färbung des vorher weifsen Niederschlages. *Hofmann.*

Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Blei, von F. C. Knight. (*Chem. News* **67**, 128—129, 137—139.)

Blei wird in Salpetersäure gelöst, nach Verdünnung der Lösung durch Natriumkarbonat gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Essigsäure gelöst und die Lösung nach Zusatz von 95%igem Alkohol mit Oxalsäure gefällt. Das Bleioxalat wird in Schwefelsäure gelöst und durch Permanganat die Oxalsäure titriert. Die Methode giebt gute Resultate. Sind andere Metalle, wie Wismut und Antimon, anwesend, oder werden Bleierze untersucht, so wird das Blei zunächst als Sulfat abgeschieden, dieses in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von reinem Zink als Bleischwamm gefällt. Durch verdünnte Salzsäure werden daraus die noch etwa vorhandenen Metalle ausgezogen und dann, wie oben, verfahren. Vergl. auch *diese Zeitschr.* **4**, 320, Ref. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung von Jod in Halogensalzen mittelst Einwirkung von Arsensäure, von F. A. Gooch und P. E. Browning. (*Chem. News* **67**, 200—202.)

Vergl. C. Friedheim und R. J. Meyer, *diese Zeitschr.* **1**, 407, sowie F. A. Gooch und P. E. Browning, *diese Zeitschr.* **4**, 178. *Rosenheim.*

Gasvolumetrische Bestimmung organischer Säuren und der Jodsäure, von H. Kux (*Zeitschr. anal. Chem.* [1893] **32**, 129—163.)

Jodsaures Kali und Jodkalium setzen sich unter dem Einflufs von Mineralsäuren bekanntlich nach der Gleichung $5KJ + KJO_3 + 6HCl = 6J + 3H_2O + 6KCl$ um.

Schwächere organische Säuren bewirken dieselbe Reaktion, bedürfen aber dazu längerer Zeit.

Freies Jod reagiert nach Baumann (vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 260) mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd nach den Gleichungen:

$$J_2 + K_2O = KJO + KJ \qquad KJO + KJ + H_2O_2 = 2KJ + H_2O + O_2.$$

Auf diesen Grundlagen baut Verfasser eine Bestimmungsmethode für organische luren auf. In dem Entwickelungsgefäfs eines KNOP-WAGNERschen Azotometers ird durch Einwirkung der organischen Säure auf eine Mischung von Kaliumjodid id Kaliumjodat Jod frei gemacht, dann alkalisches Wasserstoffsuperoxyd hinzu- bracht und aus dem entwickelten Volumen an Sauerstoff der Gehalt der ganischen Säure berechnet. Dieselbe Methode kann naturgemäfs zur Bestimmung s Jodates angewendet werden. *Rosenheim.*

ber einen verbesserten Stopfen für Mefskolben zur schnellen Messung von Flüssigkeiten, von ALEX F. REID. (*Chem. News* **67**, 159.)

Vgl. Figur im Original. *Moraht.*

eobachtungsmethode der Spektra leicht flüchtiger Metalle und ihrer Salze und Trennung ihrer Spektra von denen der alkalischen Erden, von W. N. HARTLEY. (*Journ. chem. soc.* **63**, 138—141.)

Benutzung geeigneter Flufsmittel, wie Borsäure, Bleiglas u. a., um die Ver- lchtigung zu verlangsamen. Ferner werden bei Gegenwart alkalischer Erden diese die schwer flüchtigen Fluoride verwandelt, wodurch ihre Spektra fast unsichtbar eiben. *Moraht.*

uantitative Abscheidung des Eisens aus Metallsalzlösungen nach dem J. W. ROTHEschen Verfahren, von H. WEDDING. (*Verhand. d. Ver. z. Bef. d. Gew.* [1893] *Vereinsnachr.* 84—93.)

Vergl. *diese Zeitschr.* **2**, 272.

ber ROTHEs Verfahren der Trennung des Eisens von anderen Körpern, von A. LEDEBUR. (*Stahl und Eisen* **13**, 333—335.)

Mitteilungen über die Handhabung des ROTHEschen Apparates.

Rosenheim.

uantitative Bestimmung des Chroms im Eisen, von G. GIORGES. (*Gazz. Chim. Ital.* [1893] 277.)

Die grofse Bedeutung des Chromgehaltes in Eisensorten macht eine einfache lethode der quantitativen Bestimmung wünschenswert, welche Verfasser in der olumetrischen gefunden zu haben glaubt. Das Eisen wird in einer Mischung on H_2SO_4 und HNO_3 gelöst, die Lösung mit NaOH bis zu alkalischer Reaktion ersetzt, dann mit $KMnO_4$ in der Hitze oxydiert, bis die rote Farbe auftritt. ie Lösung darf nicht zu stark alkalisch sein, um Bildung von K_2MnO_4 zu ver- lten. Der Überschufs an $KMnO_4$ wird nach dem Erkalten mit H_2O_2 zerstört, as Ganze dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und davon etwas abfiltriert. as Filtrat wird mit H_2SO_4 angesäuert, mit SO_2 reduziert und $^1/_{10}$ $KMnO_4$-Lösung is zum Eintritt goldgelber Färbung zugesetzt. *Sertorius.*

ber die Bestimmung des Chroms im Stahl, von J. CLARK. (*Journ. soc. chem. ind.* **12**, 340—341.)

Verfasser trennt Chrom von Eisen, indem er es als Phosphat ausfällt. Eine ösung von 2—5 g Stahl in Salzsäure wird mit Ammoniak neutralisiert, bis ein leibender Niederschlag vorhanden ist, und mit einem Überschusse von Natrium- hosphat und der doppelten Menge Natriumsulfit oder -hyposulfit zehn Minuten ing gekocht. Der ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und mit der acht- ichen Menge eines Gemisches von 3 Teilen Ätznatron und 2 Teilen Magnesia eschmolzen. Das entstandene Chromat wird mit Eisenoxydulammoniumsalz titriert. - Weiterhin beschreibt Verfasser eine zweite ähnliche Methode, bei der Chrom urch Natriumsulfit als basisches Chromsulfit ausgefällt wird. *Rosenheim.*

Über die Analyse von Ferrosilicium und kieselhaltiger Spiegel, von T. W. Hogg. (*Chem. News* **67,** 27—28.)

Sind obige Körper nur fein genug gepulvert, so lassen sie sich durch Königswasser in 15 Minuten quantitativ zersetzen. *Moraht.*

Über Stahlgüsse, von Sergius Kern. (*Chem News* **67,** 104.)

Die Gegenwart von etwas Silicium im Stahl ist ein unvermeidliches Übel, wenn man guten Stahl erhalten will, ohne das Metall zu schmieden. *Moraht.*

Über eine einfache Siliciumbestimmung im Roheisen, von H. Rubricius. (*Chem.-Zt.* **17,** 101.)

Man löst in verdünnter Salzsäure von 1.15 spez. Gew. unter Erwärmen, verdünnt auf das sechsfache Volumen und filtriert. Das Filter wird nach dem Verkohlen mit Kaliumnitrat vollkommen zerstört. Die Schmelze wird mit 40%iger Salmiaklösung aufgenommen, auf das dreifache verdünnt, filtriert und die SiO_2 auf einem gewogenen Filter bestimmt. *Hofmann.*

Tabelle zur Berechnung der Phosphorsäure bei Anwendung von 0.5 g Substanz, von Fl. Scheiding. (*Chem.-Zt.* **16,** 1145.) *Hofmann.*

Bestimmungsmethode von Phosphor in Stahlsorten, von C. B. Dudley und F. N. Pease. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **7,** 108—115.)

Nutzbarmachung der Vorzüge aller sonstigen Methoden nebst Beschreibung eines passenden Apparates. Vgl. die Figur im Original. *Moraht.*

Eine Schüttelmaschine für die Phosphorbestimmungen, von H. Wdowiszewski. (*Stahl u. Eisen.* **13,** 430.)

Schmelzversuche mit phosphorhaltigen Eisenerzen, von Kjellberg. (*Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw.* **41,** 226—227. Nach *Wermländska Annalen* 1892.) *Rosenheim.*

Bericht über die technische Bestimmung von Zink, verlesen in einer Sitzung der Colorado Scientific Society. (*Chem. News* **67,** 5—7, sowie 17—19.)

Vergleich der an gleichen Erzproben nach den in verschiedenen technischen Instituten gebräuchlichen Methoden erhaltenen Resultate. *Moraht.*

Magnesium-Zink-Eisen, von H. N. Warren. (*Chem. News* **67,** 78.)

Durch Elektrolyse von Magnesium-Natrium-Chlorid in Berührung mit Zink oder durch Einwirkung von Natriummetall auf diese Verbindung, sowie späteren Zusatz von Ferrochlorid erhält man eine sehr brüchige, äuferst leicht zu pulvernde Legierung, die das reine Magnesium als Lichtquelle in der Photographie und Pyrotechnik völlig zu ersetzen vermag und weit billiger ist. *Moraht.*

Die Zersetzung von Zinnschlacken nach der Fluoridmethode, von H. N. Warren. (*Chem. News* **67,** 16.)

Die Fluoridmethode gestattet die Trennung und Bestimmung von Zinn und Antimon in weniger als 1 Stunde. *Moraht.*

Nickel. (*Stahl u. Eisen.* **13,** 325—331.)

Kürzere Monographie über Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Verwendung des Nickels und über Eisennickellegierungen. *Rosenheim.*

Über den Einflufs von Aluminium auf den Kohlenstoff in Kohleisenlegierungen und über das spezifische Gewicht von Ferroaluminium, von F. W. Hogg. (*Journ. soc. chem. ind.* **12,** 239—240. *Rosenheim.*

Das Greene-Wahlverfahren zur Darstellung von Mangan und kohlenstofffreier Manganlegierungen, von F. Lynwood Garrison. (*Chem. News* **67,** 114—115.)

Mangandioxyd wird durch Schmelzen in einem mit geglühtem Magnesit ausgepolsterten Graphittiegel in reduzierendem Gasstrome zu Manganoxyd und dann durch granuliertes Aluminium zu metallischem Mangan reduziert. *Rosenheim.*

Die Anwesenheit und Bestimmung von Gold und Silber in Antimon und Wismut, von E. A. SMITH. (*Chem. News* **67**, 195.)

Beschreibung einer neuen Probiermethode. (Vgl. *Journ. soc. chem. ind.* **12**, 316—319.) *Rosenheim.*

Über die Rosafärbung von Calciumchloratlauge, von T. L. BAILEY und P. H. JONES. (*Journ. soc. chem. ind.* **12**, 232—233.) *Rosenheim.*

Die Herstellung von gefälltem schwefelsauren Kalk aus den Ablaugen der Ammoniaksodafabrikation, von H. SCHREIB. (*Chem.-Zt.* **16**, 1836.)

Aus der $CaCl^2$-haltigen Lauge fällt man $CaSO_4$, welches als Annaline verwendet wird. *Hofmann.*

Regenerativ-Gasofen für metallurgische Versuche, von W. BORCHERS. (*Stahl u. Eisen.* **13**, 336.)

Ratschläge über die Behandlung der nicht verwerteten Gase bei dem Schwefel-Regenerations-Verfahren nach CHANCE-CLAUS, von J. W. KYNASTON. (*Journ. soc. chem. ind.* **12**, 319—324.)

Die Wasserstofflamme als Probe auf entzündbare Gase und schlagende Wetter und ihre Anwendung bei der gewöhnlichen Sicherheitslampe, von F. CLOWES. (*Journ. soc. chem. ind.* **12**, 326—327.)

Bemerkungen über die Mineralwasserfabrikation, von W. ZINKEISEN. (*Journ. soc. chem. ind.* **12**, 341—345.)

Zur Frage der Laboratorium-Brenner, von NIC. TECLU. (*Journ. prakt. Chem.* **47**, 535—536.) *Hofmann.*

Ein neuer Koch- und Destillierkolben, von THEOD. FREDERKING. (*Chem. News* **67**, 39—40. D. R.-P. 63315.) *Moraht.*

Über Kupfer- und Eisenblasen für den Laboratoriumsgebrauch, von R. EBERT. (*Chem.-Zt.* **17**, 36—37.) *Hofmann.*

Schwefelwasserstoffapparat mit mehreren Hähnen, von H. LÖNDAHL. (*Chem.-Zt.* **16**, 1690—1691.) *Hofmann.*

Zur Analyse von Fischguano, Poudrette, Knochenmehl und dergl. Substanzen, von MATS WEIBULL. (*Chem.-Zt.* **16**, 1689—1690.)

Verfasser verbindet mit der KJELDAHLschen Stickstoffbestimmung die Bestimmung der Phosphorsäure, indem er einen bestimmten Teil der schwefelsauren Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Molybdänsäure die Phosphorsäure ausfällt und letztere in dieser Weise bestimmt. *Hofmann.*

Mineralogie und Krystallographie.

Untersuchung des Meteoriten von Grofs-Liebenthal, von P. MELIKOFF und und CH. SCHWALBE. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* **25**, 7.)

Vergl. auch *diese Zeitschr.* **4**, 323. *Brauner.*

Über das Vorkommen von Phosphaten in Nebraska, von ELTON FALMER (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **7**, 95—98.) *Moraht.*

Ein Sodalith-Syenit und andere Gesteinsarten aus Montana, von WALDEMAR LINDGREN, mit Analysen von W. H. MELVILLE. (*Amer. J. science (Scill.)* **45**, 286—297.)

Eine basische Schicht bei Hamburg, Sussex Co., New Jersey, die vermutlich Leucit enthält, von J. F. KEMP. (*Amer. J. science (Scill.)* **45**, 298—305.) *Moraht.*

Analysen von Glaukonit aus Hanover County, Virginia, von M. B. CORSE und CHAS. BASKERVILLE. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 627—628.)

Die Analysen ergeben, daſs das Mineral ein Gemenge ist, dessen Bestandteile sich mechanisch nicht trennen lassen. *Moraht.*

Analyse von Paranthin aus Clay County, Nord Carolina, von W. N. BERKELEY. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 628.)

Das Mineral läſst sich nach TSCHERMAK als Gemenge von Myonit und Marialith auffassen, oder als reiner Paranthin. *Moraht.*

Analyse von Tschernozem oder schwarzer Erde, von F. P. DUNNINGTON und T. C. WHITLOCK. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 621.)

Die Analysen führen zu dem Schluſs, daſs die amerikanische „schwarze Erde" und der russische Tschernozem Abarten des gleichen Minerals sind. *Moraht.*

Analyse von Bildsäulenmarmor aus Rutland, Vermont, von J. T. DE BELL. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 626.)

Derselbe steht dem karrarischen Marmor an Reinheit kaum nach. *Moraht.*

Analyse von Kuproplumbit aus Butte City, Montana, von J. T. DE BELL. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 620.)

Das analysierte Mineral entspricht annähernd der Formel $5Cu_2S.PbS$. *Moraht.*

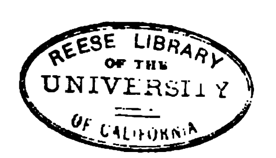
Analyse von elektrischem Kalamin aus Wythe County, Virginia, von ARCHIBALD JONES. (*Amer. Chem. Journ.* **14**, 621.)

Ausgesuchte Krystalle zeigten die Zusammensetzung $Zn_2SiO_4 + H_2O$ bezw. $Zn_2(OH)_2SiO_3$. *Moraht.*

Über einen zu Makariwa bei Invercargill, Neu-Seeland, gefundenen Meteorstein, von G. H. F. ULRICH. (*Chem. News* **67**, 63.) *Moraht.*

Salz ist Wärmeersatz, von C. OCHSENIUS. (*Chem.-Zt.* **16**, 1953—1954.)

Verfasser glaubt, daſs die Resultate von W. SPRING und LUCION: „Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates bei Gegenwart von Wasser" (vergl. *diese Zeitschr.* **2**, 195—220) die Entstehung wasserfreier Mineralien in sedimentären Schichten aufzuklären vermögen. Die Erklärung der Bildung der Erzlagerstätten scheint dadurch gegeben. *Hofmann.*


REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

Die Sublimationsprodukte des Arsens.

Von

J. W. Retgers.

§ 1.

Die Wichtigkeit des allbekannten Arsenspiegels, sowohl in toxi-
logischer Beziehung, als für die Lötrohrprobierkunst, war für mich
eranlassung, die Sublimationsprodukte des Arsens etwas genauer,
s bis jetzt geschehen, zu untersuchen und zwar besonders auf
kroskopischem Wege.

Ausgangspunkt für diese Untersuchungen war insbesondere die
forschung der sog. „amorphen Modifikation" des Arsens, die mir
enso zweifelhaft vorkam wie der „amorphe Phosphor", und welche
elleicht ebensogut wie dieser mikrokrystallinisch sein konnte.

Obwohl sich leider diese Frage wegen der absoluten Undurch-
ssigkeit dieser Arsenmodifikation für das Licht nicht so sicher
tscheiden läfst wie bei dem roten Phosphor, welchen ich in
einem vorigen Aufsatz[1] als deutlich doppelbrechend beschrieb, so
ferten dennoch die bei dem Arsen angestellten Untersuchungen
nige neue Ergebnisse, deren Veröffentlichung vielleicht einiges
teresse beanspruchen dürfte.

Weil das sog. „amorphe Arsen" immer bei der Sublimation
eses Metalloids, sei es in einem indifferenten Gase, sei es auf ge-
öhnliche Weise, d. h. durch Erhitzen in einer unten geschlossenen,
en offenen Glasröhre (wobei also immer teilweise Oxydation statt-
ndet) entsteht, so habe ich besonders die Sublimationsprodukte des
sens unter verschiedenen Umständen untersucht und die hierbei auf-
tenden, oft etwas komplizierten Erscheinungen zu erklären versucht.

Betrachten wir vorläufig die Sublimation in einer oben geöffneten
asröhre etwas näher.

Erhitzt man ein Stück gediegenes Arsen in einer derartigen
hre in der Gas- oder Spiritusflamme, so bilden sich neben den

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 399; 1893. Auf die Bemerkungen des Herrn Muthmann
er die Amorphie des roten Phosphors (*diese Zeitschr.* **4**, 303 [1893]) hoffe ich
d zurückzukommen.

Verflüchtigungsprodukten des Arsens auch Oxydationsprodukte desselben.

Erstens mufs ich auf die Thatsache, dafs das Arsen hierbei nicht schmilzt, aufmerksam machen. Es ist dieses eins der besten Beispiele echter Sublimation, wobei also unmittelbarer Übergang des festen in den gasförmigen Zustand stattfindet, ohne dafs auch nur die Spur einer dazwischenliegenden Schmelzung stattfindet. Die zartesten Details der Oberfläche: feine Anwachsstreifen, scharfe Kanten etc. bleiben vollkommen bei der Erhitzung bewahrt, es ist keine Spur einer Abrundung, welche auf Schmelzung deuten würde, wahrzunehmen.[1]

Zweitens ist eine auffallende Thatsache, dafs das Arsen, welches gewöhnlich matt und grauschwarz bis bronzefarbig aussieht,[2] bald nach kurzem Erhitzen seine eigene silberweifse, metallglänzende Oberfläche bekommt. Es ist dies insoweit wichtig, als das Erhitzen wohl das einfachste Reinigungsmittel der Arsenoberfläche darstellt und jedenfalls die in den Lehrbüchern[3] angegebenen Mittel von Ludwig[4] (Erhitzen des Arsens mit ein wenig Jod), von Böttger[5] (Kochen des Arsens mit Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure) und von anderen (Behandeln des Arsens mit Natriumhypochloritlösung oder Chlorwasser) sowohl wegen der Einfachheit als wegen der Umgehung jeder fremden Substanz, welche leicht das Arsen verunreinigen könnte, vorzuziehen ist. Man hat das durch Erhitzen silberglänzend gewordene

---

[1] Es sei nebenbei bemerkt, dafs man „flüssiges Arsen" noch niemals gut beobachtet hat, sogar nicht bei hohem Druck. Berzelius (*Lehrbuch* **2**, 251. 1844) sagt hierüber: „Man giebt an, das Arsen könne unter starkem Druck geschmolzen und, einmal flüssig gemacht, in Formen ausgegossen werden; eine Angabe, die wohl auf einem Irrtum beruht." Später haben Landolt (*Jahrb. Min.* 1859, 733) und Mallet (*Chem. News.* **26**, 97, 1872) Arsen bei hohem Druck in zugeschmolzenen, durch Eisenröhren geschützten, starken Glasröhren geschmolzen. Der Schmelzpunkt soll zwischen denen des Antimons (430° C) und Silbers (1000° C) liegen. — Das geschmolzene Arsen ist nämlich besonders interessant wegen der Frage, wie es eigentlich im flüssigen Zustande aussieht, d. h. ob es das Aussehen eines geschmolzenen Metalles besitzt, oder vielleicht anfangs gelb und durchscheinend, wie gechmolzener Phosphor (das sog. „gelbe Arsen" Bettendorffs) ist, und erst nachher grau und krystallinisch wird. Wie ich jedoch später zeigen werde, beruht dieses sog. „gelbe Arsen" auf einer unrichtigen Beobachtung.

[2] Nach Berzelius soll dies eine dünne Schicht des Suboxyds sein, nach Geuther (*Lieb. Ann.* **240**, 208, 1887) jedoch auf eine Desaggregation (Rauhwerdung) der Oberfläche beruhen wegen einer Oxydation zu As_2O_3. — Vermutlich ist letztere Ansicht die richtige.

[3] Z. B. Graham-Otto, **2**, 448; 1881; Gmelin-Kraut **2**, 547.

[4] *Arch. Pharm.* [2] **97**, 23 (1859). — [5] *Journ. pr. Chem.* [2] **2**, 134 (1870).

Arsen zum Aufbewahren nur in einer Glasröhre (welche man nötigenfalls vorher noch luftleer machen, oder mit einem indifferenten Gase füllen kann) einzuschmelzen.

Dafs diese leichte Reinigung des Arsens durch Erhitzen nicht als solche angegeben wird, ist um so auffallender, als es schon eine sehr alte Beobachtung von GUIBOURT ist und im Lehrbuch von BERZELIUS erwähnt wird.[1]

Betrachtet man das durch Erhitzen silberweifs gewordene Arsen[2] etwas näher, so sieht man, dafs es vollständig seine ursprünglichen Krystallflächen behalten hat. Sie zeigen, wie gesagt, alle ursprünglich vorhandenen Unebenheiten, die feinen parallelen Riefungen, die zarten dreieckigen Streifungen, die dem hexagonalen System, worin es krystallisiert, entsprechen. Einzelne kleine dreieckige Vertiefungen, die ursprünglich auf den Rhomboederflächen nicht vorhanden waren, sondern besonders nach längerer Erhitzung sich bilden, sind neu entstandene Ätzfiguren (Ätzgrübchen), und haben wir zugleich in diesem Falle ein interessantes Beispiel des Entstehens von Ätzfiguren durch blofses trockenes Erhitzen, statt wie gewöhnlich durch schwache Lösungs-, resp. chemische Angriffsmittel: die die Krystallflächen berührende heifse Luft oder der ungesättigte Arsendampf spielt also hier die Rolle eines Lösungsmittels.

Beim Erhitzen des Arsens in der Röhre bildet sich erst ein weifser Dampf von As_2O_3, welcher sich leicht als mehliger, weifser Beschlag an der Röhrenwand kondensiert; später folgt der Arsenbeschlag, welcher immer aus drei sehr scharf getrennten Teilen oder Ringen besteht:

a) Am weitesten von der erhitzten Probe, also auf den weifsen As_2O_3-Beschlag folgend, kommt ein sammetschwarzer, vollkommen undurchsichtiger Beschlag; dies ist der eigentliche Arsenspiegel, der nach der bis jetzt geltenden Ansicht aus dem schwarzen amorphen Arsen besteht;[3]

b) Ein brauner durchsichtiger Beschlag, der angeblich aus dem braunen Arsensuboxyd, As_2O, besteht;

---

[1] *Lehrbuch*, 5. Auflage, 2, 250; 1844.

[2] Das zur Probe angewandte Arsen war das grobkrystallinische Arsen, wie es die Chemikalienhändler liefern.

[3] Man soll sich sehr hüten, bei der Erhitzung diesen Spiegel mit der Flamme in Berührung zu bringen, er würde sofort in die andere Arsenmodifikation übergehen. Die Flamme soll also nur den unteren Teil der Röhre, wo sich das As befindet, berühren.

c) Am dichtesten bei der erhitzten Stelle ein silberweifser,[1] metallglänzender Beschlag, welcher schon bei oberflächlicher Beobachtung einen krystallinischen Habitus besitzt: es ist das gewöhnliche hexagonale Arsen, also identisch mit dem ursprünglich angewandten krystallinischen Arsen. Die ziemlich grob-krystallinische Struktur ist hier wohl Ursache, dafs es sich nicht in einer so dicht zusammenliegenden Schicht absetzt, wie das schwarze Arsen.

Es sind die beiden (ziemlich breiten) Arsenanflüge also durch einen (meistens ziemlich schmalen) Ring von braunem Suboxyd getrennt.

Um die verschiedenen Sublimationsprodukte unter dem Mikroskop zu untersuchen, kann man nicht gut die Röhre selbst auf den Objekttisch legen; es ist dies besonders bei starken Vergröfserungen, wo das Objektiv dem Gegenstand sehr genähert werden mufs, höchst unbequem und gestattet kein genaues Beobachten. Man kann sich hier durch zwei Mittel helfen: entweder zerschlägt man die Röhre und beobachtet die Splitter mit der Innenseite nach oben unter dem Mikroskop,[2] oder man wiederholt die Sublimation in einem kleinen Porzellantiegel, welchen man mit einem flachen Objektglas bedeckt; verschiebt man dies (ein langes Objektglas ist hierzu besonders geeignet) während der Sublimation, so bekommt man die verschiedenen Sublimationsprodukte auf verschiedenen Stellen des Glases getrennt und kann das Glas bequem unter dem Mikroskop untersuchen.

Bei der mikroskopischen Betrachtung ergab sich folgendes:

---

[1] Streng genommen, wäre der Ausdruck „stahlgrauer“ besser, weil der Glanz des Arsens, obwohl sehr lebhaft, doch nicht ganz so weifs ist, wie der des Silbers. Es soll jedoch hier und im folgenden oft der Ausdruck „silberweifses Arsen“ gebraucht werden, um den Kontrast gegenüber der anderen Modifikation, dem „sammetschwarzen“, oder kürzer „schwarzen“ Arsen, deutlicher zu machen. Die Ausdrücke „krystallinisch“ und „amorph“ werden vorläufig vermieden.

[2] Es ist mit Rücksicht auf die spätere mikroskopische Untersuchung ratsam, die Sublimation in einer ziemlich weiten Probierröhre vorzunehmen, damit die Scherben nicht stark gekrümmt sind, was bei starker Vergröfserung wegen der geringen Entfernung des Objektivs unbequem ist. Die gewöhnlich bei Lötrohruntersuchungen angewandten dickwandigen, ziemlich engen Röhren sind also nicht geeignet. Dünnwändige weite Reagenzröhren sind viel besser. (Sehr geeignet wären Röhren mit einer oder zwei ebenen Stellen. Solche kommen aber nicht im Handel vor). Will man sauber arbeiten und den unregelmäfsigen Splittern, welche beim Zerbrechen entstehen, entgehen, so schneidet man die Röhre mit einem Diamant in dünne Längsstreifen; man bekommt hierbei zugleich die Sublimationsprodukte in schönster Reihenfolge.

Das erste Produkt ist, wie dieses schon bei schwacher Vergröfserung direkt ins Auge fällt, das in schönen, ideal scharfen Oktaedern krystallisierende Arsentrioxyd As_2O_3. Diese Oktaeder häufen sich zwar in dem rein weifsen, mehligen Sublimate stark an, sind aber sonst in jedem Teile des Sublimats vorhanden, kommen also sowohl unter dem braunen Suboxyd, als unter den beiden undurchsichtigen Arsenbeschlägen vor.

Sie sind vollständig farblos und durchsichtig und zwischen gekreuzten Nicols vollkommen isotrop. Ihre Lichtbrechung ist jedoch stark ($n = 1.75$), deshalb sind die Randschatten dunkel und breit. Durch Benetzung mit Jodmethylen verschwinden diese. Ihre Form ist das einfache Oktaeder mit scharfen Ecken und Kanten. Nur äufserst selten konnte ich ein Triakisoktaeder als schmale Kantenzuschärfung beobachten. Wegen ihrer unter dem Mikroskop auffallenden Gröfse sind sie mit keinem anderen Produkte zu verwechseln und sofort als solche zu erkennen. Oft sind sie jedoch fein bestäubt durch das sammetschwarze Arsen und machen dann auf das unbewaffnete Auge, oder bei Beobachtung mit der Lupe, den Eindruck von schwarzen Oktaedern. Ich erwähne dies besonders, weil dies ein historisches Interesse hat, indem früher (1841) Elsner diese schwarz bestäubten As_2O_3-Oktaeder für oktaedrische Krystalle des schwarzen Arsens gehalten hat. Bei mikroskopischer Betrachtung ist diese Verwechselung nicht möglich: man sieht bei den schwarz bestäubten Oktaedern deutlich die farblose Substanz durch den schwarzen Staub hindurchschimmern.

Es kommt von den drei Modifikationen der arsenigen Säure, der amorphen, der monoklinen, der regulären As_2O_3, nur letztere vor.[1]

[1] Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle eine kleine Beobachtung, welche ich über die Entglasung der amorphen, glasigen As_2O_3 machte, einzuschalten. Die eigentümliche, sphärolithische Struktur einiger mattweifs (krystallinisch) gewordenen Stellen liefs mich vermuten, dafs hier nicht die reguläre (oktaedrische), sondern die monokline (prismatische) Modifikation (der sog. Claudetit) vorkäme. Die Untersuchung im polarisierten Lichte erwies jedoch diese Vermutung als unbegründet, weil die matt gewordenen Stellen im Dünnschliff, oder in dünnen Splittern (nach Benetzung mit Jodmethylen) entweder isotrop, oder nur so schwach polarisierend waren, dafs hier höchstens nur Spannungsdoppelbrechung vorliegen könnte, und von einer Zusammensetzung aus Claudetit, welcher nach Descloizeaux (welcher Forscher auch zuerst die Zugehörigkeit zum monoklinen System nachwies, während er früher immer für rhombisch gehalten war) stark doppelbrechend ist, keine Rede sein kann. Aufser dieser bekannten Trübung, welche nach den gründlichen Untersuchungen Cl. Winklers (*Journ. pr. Chem.* **189**, 247; 1885) durch den Wasserdampf der Luft eingeleitet werden soll, soll das glasige As_2O_3

Wenden wir uns jetzt, ehe wir die beiden Arsenmodifikationen betrachten, zunächst zu der braunen, durchsichtigen Substanz. Dieselbe wird nach dem Vorgange von BERZELIUS[1] allgemein für das Arsensuboxyd angesehen, welches nach VON BONSDORFF As_2O zusammengesetzt ist.[2]

Betrachtet man den braunen, durchsichtigen Teil des Sublimates unter dem Mikroskop, so erblickt man besonders an den dünneren Stellen desselben,[3] an denen es mit gelbbrauner Farbe durch-

---

auch noch beim Erhitzen eine vorübergehende Trübung erfahren, welche nach REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **76**, 144) identisch mit der Entglasung, nach WINKLER (l. c., 248) verschieden von dieser sein soll. Nach meinen Versuchen entsteht jedoch beim Erhitzen keine eigentliche Trübung, sondern nur ein oberflächliches Mattwerden, oder Korrosion durch das Verdampfen des As_2O_3 an der Oberfläche, wie man leicht sehen kann, wenn man die matt gewordenen Scherben in Jodmethylen gebettet unter dem Mikroskop betrachtet. Hiermit ist auch im Einklang die Erfahrung, daſs diese Trübung bei weiterem Erhitzen wieder verschwindet, indem die Oberfläche des As_2O_3 durch anfangendes Schmelzen sich glättet. Eine ganz andere Trübung, die bisweilen auftritt, ist die, bei welcher in dem durch Erhitzen weich gewordenen As_2O_3 zahlreiche Dampfblasen sich bilden, also ein „Schaum“ entsteht, was sich leicht durch mikroskopische Betrachtung in Jodmethylen erkennen läſst. — Schlieſslich sei mir noch gestattet, an dieser Stelle auf einen recht merkwürdigen Unterschied zwischen amorphem und regulärem As_2O_3 aufmerksam zu machen, nämlich ihr Verhalten gegen eine Goldchloridlösung. Bringt man etwas reguläres As_2O_3 (welches man am besten erhält durch das in eine Glasröhre sublimierte As_2O_3-mehl, welches aus lauter losen Oktaedern besteht und durch zartes Klopfen zu lösen ist) in die gelbe $AuCl_3$-Lösung, so findet keine Reduktion statt: die Oktaeder bleiben vollkommen frisch. Ein Scherben, oder etwas grobes Pulver von amorphem As_2O_3 wird dagegen sofort mit metallischem Gold überdeckt, welches sich auſserdem in der Lösung reichlich ausscheidet. Es beruht dies wohl sicher auf der bekannten Erscheinung, daſs amorphes As_2O_3 sich gut, reguläres As_2O_3 dagegen sich schlecht in Wasser löst. Erst durch das gelöste As_2O_3 findet die Goldreduktion statt.

[1] *Lehrbuch,* **2**, 252; 1844.

[2] Daſs dies braune Suboxyd nicht die Ursache ist für das Anlaufen des silberglänzenden Arsens an der Luft mit tombakbrauner bis schwarzer Farbe, wie BERZELIUS vermutete, zeigte, wie vorher erwähnt, schon GEUTHER, indem er das mattschwarz gewordene Arsenpulver durch wiederholtes Kochen mit destilliertem Wasser seines As_2O_3-Gehaltes beraubte. Daſs es sich hier nicht um Zersetzung des Suboxydes durch kochendes Wasser handelt, hiervon überzeugte ich mich, indem erstens das schwarz gewordene Pulver, in Jodmethylen bei starker Vergröſserung betrachtet, keine braunen durchsichtigen Stellen zeigte, und zweitens, weil umgekehrt das braune durchsichtige Sublimat in der Röhre durch langdauerndes Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird, sondern vollkommen klar bleibt.

[3] Sehr schön erhält man dieses braune Suboxyd bei der Sublimation aus einem Porzellantiegel auf der Glasplatte (Objektglas). Man erhält es dann besonders

sichtig ist, dafs es eine gleichmäfsige, äufserst zarte Haut auf dem Glase bildet, die nirgends eine Spur von Krystallbildung zeigt und zwischen gekreuzten Nikols bei jeder Dicke immer vollständig isotrop ist, so dafs ich dies für nichts anderes als für einen vollkommen amorphen Körper halten kann. Eine zweite Thatsache, die durch die mikroskopische Untersuchung bestimmt erwiesen wird, ist die chemische Selbständigkeit des Arsensuboxyds. Es ist oft ein Streben unter Chemikern bemerkbar, ähnliche Suboxyde für Phantasiegebilde zu halten und sie als äufserst innige Mischungen von Metall (resp. Metalloid) und (höherem) Oxyd zu deuten. Inwieweit dies für andere Suboxyde gilt, will ich dahingestellt sein lassen; für das Arsensuboxyd gilt es jedoch sicher nicht; dies ist eine auch in den dünnsten Stellen immer durchsichtige, braun bleibende Substanz und durchaus keine Mischung von farblosem As_2O_3 und schwarzem Arsen.

Beiläufig sei aufmerksam gemacht auf die Ähnlichkeit des mikroskopischen Bildes an manchen Stellen des Sublimats (besonders des unteren Teiles des braunen Ringes) mit dem von Gesteinsdünnschliffen; die braune Suboxydgrundmasse mit den grofsen farblosen As_2O_3-Oktaedern und den undurchsichtigen, metallisch glänzenden Arsenkrystallen erinnert an ein vulkanisches Gestein mit brauner, glasiger Grundmasse, farblosen Feldspaten und schwarzen Magneteisenkrystallen.

Wenden wir uns jetzt zu dem wichtigsten Teile unserer Aufgabe, zur Untersuchung der beiden Arsenmodifikationen.

---

§ 2.

Ehe ich in der Beschreibung und Deutung meiner eigenen Versuche weiter fortfahre, erlaube ich mir, zum besseren Verständnis eine kleine Übersicht der Ansichten über die allotropischen Arsenmodifikationen und ihre historische Entwickelung zu geben.

---

in dem äufserst zarten gelbbraunen Anflug, wenn man das Objektglas sofort, wenn diese Farbe sich erblicken läfst, entfernt. Recht gut entsteht es auch in einer weiten Glasröhre (z. B. im Reagensrohre). Auch erhält man es, wenn man ein erhitztes, also noch an der Oberfläche verdampfendes Stück Arsen auf Papier oder Porzellan fallen läfst. An der Berührungsstelle entsteht oft reichlich der braune Anflug, welcher, wenn man das dampfende Stück Arsen auf das Papier gleiten läfst, schöne braune, oft goldglänzende Streifen bildet.

Dafs es zwei deutlich verschiedene Modifikationen des Arsens giebt, war schon seit längerer Zeit bekannt. Am leichtesten unterscheiden sie sich durch die Farbe.

Berzelius[1] schreibt 1844 bei Gelegenheit einer Untersuchung der verschiedenen Modifikationen mehrerer Elemente:

„Von Arsen kennen wir zwei allotropische Zustände. Der eine, As_α, entsteht, wenn Arsen in Gasform mit einem anderen erhitzten Gase sich auf Teilen des Sublimationsapparates absetzt, welche nicht so stark erhitzt wurden. Es ist dunkelgrau, krystallisiert und oxydiert sich an der Luft, besonders bei etwa + 40°, wobei es zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. — Das andere, As_β, ... ist fast weifs, stark metallglänzend, hat ein gröfseres spezifisches Gewicht, als das vorher gefundene“ etc. .....[2]

Ich bemerke ausdrücklich, dafs Berzelius bei dem schwarzen As deutlich von „krystallisiert“ redet, jedoch nicht von „regulär“ spricht.

Gustav Rose[3] nimmt bald darauf (1849) ein „reguläres Arsen“ an, jedoch aus sehr sonderbaren Gründen, nämlich erstens sind nach ihm „die dimorphen, aber in der einen Form mit dem Arsenik isomorphen Metalle, das Iridium und Palladium in der zweiten Form regulär, daher zu vermuten ist, dafs das Arsenik mit diesen isodimorph, und in der zweiten Form also auch regulär sei“. Zweitens „hat das in höherer Temperatur gebildete Arsenik, nach Guibourt, ein höheres spezifisches Gewicht, was bei dimorphen Körpern stets mit der Modifikation der Fall ist, die im regulären System krystallisiert ist“. Drittens „krystallisiert der in seinen Verbindungen mit dem Arsenik isomorphe Phosphor im regulären System“. — „Alles Gründe, die es wahrscheinlich machen, dafs das bei höherer Temperatur gebildete Arsenik, wenn es krystallisiert erhalten werden könnte, nicht eine zwei- und eingliedrige Form, wie der Schwefel, sondern eine reguläre annehmen würde.“

Es bedarf wohl kaum einer Auseinandersetzung, dafs all diese drei „Wahrscheinlichkeitsgründe“ fast vollständig falsch sind. Die

[1] *Pogg. Ann.* **61**, 7; 1844.

[2] In der letzten (5ten) Auflage seines *Lehrbuches*, welches im selben Jahre, 1844, erschien, sind die zwei allotropische Modifikationen der Arsens nicht erwähnt. Vielleicht ist die Abhandlung in *Pogg. Ann.* **61**, erst nach dem *Lehrbuch* erschienen. — Ich mache noch darauf aufmerksam, dafs in Gmelin-Kraut (letzte Auflage) **2**, 547, die Berzeliusschen As_α und As_β irrtümlicherweise verwechselt worden sind.

[3] *Pogg. Ann.* **76**, 75; 1849.

Isodimorphie des Arsens mit dem davon chemisch grundverschiedenen Iridium und Palladium ist wohl einer jener merkwürdigen Phantasieauswüchse, wie sie die Litteratur des Isomorphismus zahlreich aufzuweisen hat.[1] — Der dritte Grund, dafs die eine As-Modifikation regulär sein könnte, weil der mit As isomorphe Phosphor regulär ist, hat jedenfalls viel mehr Berechtigung, obwohl es im allgemeinen sehr gefährlich ist, auf diese Weise vorzugehen.[2] Ich weise z. B. auf S und Se, wobei man zwar von beiden eine monokline Modifikation hat, wo jedoch ein rhombisches Se, das mit dem gewöhnlichen Schwefel isomorph wäre, gar nicht existiert. — Überhaupt kann nicht genug darauf hingewiesen werden, dafs die Thatsache, dafs man nur sechs Krystallsysteme hat gegenüber einer unendlichen Zahl chemischer Körper, derartige nur gar zu leichte Spekulationen fast gänzlich verbietet.

Der zweite Grund, dafs die regulären Modifikationen immer ein höheres spezifisches Gewicht haben als die anderen, ist schliefslich nicht richtig, denn regulärer Phosphor ist leichter als hexagonaler, reguläres As_2O_3 ist leichter als monoklines etc. Es soll jedoch zugegeben werden, dafs dies alles zu Roses Zeiten noch nicht bekannt war und ihm vermutlich der reguläre Diamant, welcher schwerer als der hexagonale Graphit ist, vorgeschwebt hat.

Ich führe dies alles nur an, um zu zeigen, wie fast absolut wertlos solche Spekulationen sind, wie Rose sie angestellt hat. Auf

[1] Es mag das wohl teilweise daher rühren, dafs es der Mineraloge Gustav Rose war, welcher dies schrieb. Sein Bruder Heinrich, der Chemiker, würde sich wahrscheinlich mit diesem sonderbaren Isomorphismus von As mit den Platinmetallen nicht einverstanden erklärt haben; — ebensowenig wie mit dem ebenfalls sehr sonderbaren Isomorphismus von Schwefel und Arsen, welchen G. Rose auf Grund der Formanalogie von FeS_2 (Markasit), FeSAs (Arsenkies) und $FeAs_2$ (Arseneisen) annehmen will, eine Ansicht, die leider noch bis heute fortexistiert hat. Ich habe früher an einer anderen Stelle (*Neues Jahrb. f. Mineral.* 1891, **1**, 132) gezeigt, wie solche Formübereinstimmungen zwischen zwei einfachen Salzen und ihrem Doppelsalz nicht mit echten Isomorphismus verwechselt werden sollen und höchstens nur auf morphotropische Ähnlichkeiten zurückzuführen sind.

[2] Dies ist um so mehr wahr, weil damals, 1849, die hexagonale Phosphormodifikation von Hittorff (1865) noch nicht aufgefunden war. Man wufste also damals nichts anderes, als dafs Phosphor nur regulär, Arsen nur hexagonal krystallisierte. Ein Schlufs auf Isomorphismus war also damals sehr gewagt und kaum erlaubt. Erst später, als der hexagonale Phosphor entdeckt war, hatte der Isodimorphismus mehr Wahrscheinlichkeit. Merkwürdigerweise macht Hittorff selbst den naheliegenden Schlufs nicht, sondern geht mit der Annahme seines „amorphen Arsens" vollständig von dem richtigen Wege ab.

diese Weise kann man, besonders mit Hülfe des Isomorphismus, fast alles beweisen, was man will.

Will man jedoch einen Wahrscheinlichkeitsgrund anführen, auf Grund dessen das labile Arsen regulär sein könnte, so kann dies nach meiner Ansicht nur die bekannte Thatsache sein, dafs fast alle Elemente entweder regulär oder hexagonal krystallisieren,[1] und dafs man in mehreren Fällen sogar beide Krystallsysteme an einem Elemente nachgewiesen hat. Weil das Arsen ebenfalls ein Element ist, so würde es schon aus diesem Grunde nicht unwahrscheinlich sein, dafs neben seiner hexagonalen Modifikation noch eine reguläre existierte.

In einer Anmerkung (l. c., S. 76, Anm. 2) behauptet G. Rose ferner, das reguläre Arsen sogar in Krystallen dargestellt zu haben durch Sublimation in einer Glasröhre. Er hat hier jedoch jedenfalls nicht das schwarze, leicht flüchtige Sublimat untersucht, sondern das metallisch glänzende, welches sich dicht neben der Probe absetzt und bekanntlich nur aus dem gewöhnlichen hexagonalen Arsen besteht, welches immer leicht in Krystallen zu bekommen ist. Rose hielt sie für Würfel mit abgestumpften Ecken. Bekanntlich sind diese Arsenkrystalle Rhomboeder mit einem Winkel (85° 4'), der sich dem rechten sehr nähert, so dafs sie äufserlich Würfeln sehr ähnlich sind.[2]

Merkwürdigerweise ist kein Wort gesagt über das schwarze leicht flüchtige Sublimat, den eigentlichen „Arsenspiegel“.

Auf diese Weise ist also das „reguläre Arsen“ in die Welt gekommen. Von einem Forscher der Autorität Gustav Rose's mit drei „Gründen“ wahrscheinlich gemacht und sogar durch „Beobachtungen“ nachgewiesen!

Kein Wunder, dafs es jetzt allgemein als solches in die Lehrbücher aufgenommen wird.

---

[1] Regulär sind: C (Diamant), Si, Ti, Ge, Th, P (gelb), V, Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Ga, Cr, Fe, Ni, Pt, Ir, Os, Pd.

Hexagonal sind: C (Graphit), P (rot), Te, As, Sb, Bi, Zn, Mg, Be, Cd, Pd, Os, Ir.

In anderen Systemen kommen nur Bor und Zinn (quadratisch), Jod (rhombisch), Schwefel und Selen (rhombisch und monoklin) vor. Unsicher sind K, Na.

[2] Obwohl Rose dies selbst erwähnt, will er dennoch bei seiner Meinung, dafs die betreffenden Krystalle Würfel sind, bleiben. Es ist wohl lange ausgemacht, dafs Rose sich hier geirrt hat. Ein ähnliches Versehen machte derselbe Forscher, indem er die natürlichen Krystalle des Antimons und Wismuts für regulär ansah. (*Pogg. Ann.* **76**, 144, Anm. 1.) In einer Notiz in demselben Bande (Seite X) wird dies jedoch berichtigt.

Der Vollständigkeit halber will ich noch erwähnen, dafs vor BERZELIUS' und ROSE's Untersuchungen noch ein Forscher über Krystalle von regulärem Arsen geschrieben hat, namentlich ELSNER. Seine Untersuchungen datieren aus dem Jahre 1841.[1]

Nachdem er erst vergeblich versucht hat, das Arsen durch den elektrischen Strom metallisch abzuscheiden, wie es bei den meisten Metallen möglich ist, versucht er es auf trockenem Wege.

„Da ich auf diese Weise (elektrolytisch) keine Krystalle vom Arsen erhalten konnte, so sublimierte ich in zwei übereinandergestülpten Schmelztiegeln ein Gemisch von arseniger Säure mit Kohlenpulver und erhielt auf diese Weise regulinisches Arsenik in deutlich oktaedrischen Formen; nach älteren Angaben wurden ebenfalls als Krystallform des regulinischen Arsens Oktaeder und Tetraeder angegeben."

ELSNER hat sich hier ohne Zweifel vollständig geirrt. Seine sog. „Arsenoktaeder" waren weiter nichts, als verhältnismäfsig grofse As_2O_3-Oktaeder, welche durch einen Anflug von feinem Arsenstaub schwarz gefärbt waren.[2]

Es scheint überhaupt die Beobachtung von ELSNER nicht glaubwürdig befunden zu sein, denn, obwohl sie, soviel ich weifs, nicht bestimmt widerlegt worden ist, so wird sie doch weder von BERZELIUS (1844), noch von G. ROSE (1849) erwähnt.

Was weiter die von ELSNER genannten „älteren Angaben" der Oktaeder und Tetraeder von Arsen betrifft, so weifs ich nicht, auf welche Forscher diese sich beziehen,[3] aber jedenfalls beruhen sie auf unrichtiger Beobachtung, wahrscheinlich dadurch verursacht, dafs man die Kombination R, oR für Oktaeder angesehen hat.

Im Jahre 1861 erscheint eine Arbeit von J. COOKE,[4] welcher behauptet, das oktaedrische Arsen dargestellt zu haben durch Sublimation von Arsen in einem Wasserstoffstrom (resp. Zersetzung von Arsenwasserstoff durch die Hitze). Er hat jedoch deutlich wieder den Beobachtungsfehler gemacht, die Kombination von Rhomboeder und Basis für Oktaeder angesehen zu haben. RAMMELSBERG macht hierauf in seiner *krystallographischen Chemie* (S. 103) aufmerksam. (Auch beim Antimon, welches er durch Erhitzung von SbH_3 in

[1] *Journ. pr. Chem.* **22**, 344, 1841. — [2] GMELIN-KRAUT **2**, 547.

[3] Vermutlich stammen sie von HAÜY. Dieser Forscher giebt auch an, dafs Antimon in „Oktaedern" krystallisiert.

[4] *Amer. J. science* (*Sill.*) [2] **31**, 91, 1861.

Krystallen erhält, macht COOKE denselben Fehler, indem er sie für Oktaeder statt für Rhomboeder hält.)

Es sei hier nebenbei auf das reguläre Arsen aufmerksam gemacht, als Beispiel, wie leicht in der Deutung von Krystallformen undurchsichtiger Körper (wobei also die vorzügliche optische Kontrolle fehlt) sogar von sonst ausgezeichnet beobachtenden Krystallographen die störendsten Irrtümer gemacht werden können.

Wir haben also seit BERZELIUS und ROSE nur zwei krystallinische Arsenmodifikationen (eine sicher rhomboedrische, eine zweifelhaft reguläre).

Im Jahre 1865 kommt in dieser Ansicht eine Änderung, als HITTORFF[1] behauptete, dafs dem Arsen ebensogut wie dem Phosphor eine amorphe Modifikation zukommt. Dieser Forscher schreibt nämlich: „Das Arsen besitzt auch[2] einen amorphen metallischen Zustand, worauf schon BERZELIUS aufmerksam machte. Man erhält ihn, wenn der Dampf desselben rasch erkaltet. Wird nämlich Arsen im Wasserstoffstrome sublimiert, so setzt es sich in spröden, schwarzgrauen Krusten von muscheligem Bruch ab, welche beim Erhitzen vor der Verflüchtigung, wahrscheinlich unter Wärmeentwickelung, eine hellgraue Farbe annehmen und krystallinisch werden. Nirgends finde ich die Dichte dieses amorphen Zustandes angegeben. Ich fand sie für ganze Stücke der Krusten bei 17° C.: 4.69 und für das Pulver: 4.72, also beträchtlich kleiner, als die des krystallinischen Arsens (5.7)."

Durch diese kurze, in seiner bekannten Arbeit über den metallischen Phosphor eingeschaltete Notiz führt HITTORFF den Begriff „amorphes Arsen" in die Wissenschaft ein.[3] Schon der Anfang, dafs BERZELIUS eine amorphe Arsenmodifikation erkannt haben soll, ist vollkommen unrichtig, indem dieser Forscher ausdrücklich von zwei krystallinischen Modifikationen spricht. Aus welchem Grunde hier der Ausdruck amorph gebraucht wird, ist nicht recht klar; dafs das schwarze Arsen „undeutlich krystallinisch" ist, mit dem deutlich krystallinischen, silberweifsen Arsen verglichen, ist durchaus kein Grund, ersteres als amorph anzunehmen. Dafs die Krusten des schwarzen Arsens

[1] *Pogg. Ann.* **126**, 218; 1865. — [2] D. h. ebensogut wie der Phosphor.

[3] Überhaupt ist HITTORFFS Ausdruck „amorphes metallisches Arsen" recht sonderbar. Das schwarze Arsen, welches hiermit gemeint ist, ist durchaus nicht „metallisch". Wie man sieht, ist es das Bestreben HITTORFFS, bei dem Arsen einen dem roten Phosphor (seinen sogenannten „amorphen metallischen Phosphor") analogen Zustand zu creieren.

einen muscheligen Bruch haben, ist ebenfalls kein Grund für die Annahme der Amorphie, da bekanntlich oft prachtvoll krystallisierende Körper muschlig brechen. Ich komme später hierauf zurück. — HITTORFF gebührt nur das Verdienst, das geringe spez Gewicht des schwarzen Arsens bestimmt zu haben.

Die Einführung des Begriffes „amorphes Arsen" ist, wie wir jetzt wohl bestimmt behaupten können, ein Schritt zurück von der richtigen Erkenntnis der Thatsachen. Der unglückliche Gebrauch des Ausdrucks „amorph" bringt auf den vollständig unrichtigen Gedanken einer Analogie zwischen „amorphem" Phosphor und „amorphem" Arsen. Insoweit waren also die älteren Forscher, welche sehr weislich den Namen „amorph" vermieden und die beiden Arsenvarietäten als krystallinisch annahmen, viel näher der Wahrheit.

Von HITTORFF ab bleibt der Name „amorphes Arsen" leider bestehen und hat sich, ebenso wie „amorpher Phosphor" in allen späteren Abhandlungen und Lehrbüchern bis zur Jetztzeit erhalten.

Im Jahre 1867 veröffentlicht A. BETTENDORFF eine Abhandlung[1] über die allotropischen Zustände des Arsens. Er sublimiert Arsen im Wasserstoffstrom und nimmt die altbekannte Erscheinung wahr, daſs sich in der Nähe der erhitzten Stelle das metallische hexagonale und etwas weiter das „amorphe" schwarze Arsen absetzt. Auſserdem ist BETTENDORFF der erste, welcher Nachdruck legt auf die Erscheinung, daſs neben den beiden Arsensublimaten, welche sich fest an das Glas der Röhre ansetzen, auch noch reichlich ein grauer Rauch gebildet wird,[2] welcher sich als „graues Pulver" kondensiert und leicht in groſsen Mengen zu erhalten ist. Dieses Pulver besteht nach der Analyse aus reinem Arsen. BETTENDORFF untersuchte es auch mikroskopisch und beschrieb es, wie folgt:

„Das Pulver ist vollständig amorph und zeigt sich unter dem Mikroskop als aus kleinen perlschnurartig aneinandergereihten Kügelchen bestehend, ganz wie frisch bereitete Schwefelblumen."

Weil die Dichte des grauen Pulvers 4.710 betrug, also fast genau identisch ist mit dem des schwarzen As des Arsenspiegels (4.69—4.72 nach HITTORFF, 4.710 –4.716 nach BETTENDORFF), so ist

---

[1] *Lieb. Ann.* **144**, 110; (1867).

[2] Nach BETTENDORFF soll sich hierbei ein gelber Arsendampf bilden, welcher sich zunächst als gelbes Pulver kondensiert und später in das graue Pulver verwandelt. Ich werde später dieses von keinem anderen Forscher bestätigte „gelbe Arsen" behandeln.

— obwohl B. dies nicht nachdrücklich betont ist — das graue Pulver wohl identisch mit dem schwarzen As.

Das schwarze As des Arsenspiegels wird von BETTENDORFF nicht mikroskopisch untersucht; er gebraucht ähnlich wie HITTORFF einfach den Ausdruck „amorphes glasglänzendes schwarzes Arsen", untersucht also weder die Innenseite des As-Spiegels, noch dessen Bruch und betrachtet den Glasglanz (welcher selbstverständlich nicht der eigene Glanz des Körpers, sondern die künstlich glatte Oberfläche ist, welche es durch Festanlegen an die glatte Glaswand der Röhre erhalten hat) als genügenden Grund, um es als wirklich amorph anzunehmen.

Merkwürdig ist, was er über die auffallende Beständigkeit gegen chemische Angriffsmittel des schwarzen Arsens schreibt: „Während das krystallisierte silberglänzende Arsen an feuchter Luft schon in wenigen Stunden seinen Glanz verliert und von verdünnter Salpetersäure sehr leicht oxydiert wird, hält sich das amorphe schwarze Arsen wochenlang unverändert an feuchter Luft und wird von verdünnter Salpetersäure viel schwieriger angegriffen."

Es ist diese Äufserung jedenfalls sehr auffallend, nicht blofs, dafs man bei dem „amorphen" Arsen, als labile Modifikation, eine viel leichtere Angreifbarkeit durch chemische Agentien erwarten würde, als bei der stabileren Modifikation, sondern auch die Thatsache, dafs das schwarze Arsen viel feiner zerteilt ist (es bildet ein äufserst zartes Pulver, das mikroskopisch kaum aufzulösen ist, während das krystallinische Arsen verhältnismäfsig grofse Rhomboeder bildet), würde eine viel leichtere Einwirkung chemischer Mittel vermuten lassen.[1]

Es steht auch die Behauptung BETTENDORFF's im schroffen Kontrast zu der Äufserung BERZELIUS' (l. c., S. 6), welcher angiebt, dafs das schwarze Arsen sich leicht schon bei 40° zu Suboxyd oxydiert, während das weifse metallglänzende Arsen unveränderlich ist an der Luft, sogar bei Temperaturen weit über 100°. — Dies weist also auf ein sehr leichtes Oxydationsvermögen für das schwarze Arsen hin.

Weil die mehr oder weniger leichte Angreifbarkeit der verschiedenen Teile des Arsenspiegels durch Chemikalien, besonders

[1] Wäre das schwarze Arsen wirklich amorph, so würde man dies sogar noch als dritten Grund anführen können für die Wahrscheinlichkeit der gröfseren Angreifbarkeit durch chemische Mittel, weil bekanntlich echt amorphe Stoffe sich leichter sowohl physikalisch als chemisch lösen, als die wiederstandsfähigeren und stabileren krystallinischen Modifikationen.

was die Oxydationsfähigkeit betrifft (ich verweise hier auf die bekannte Unterscheidung der Arsen- und Antimonspiegel mittelst Natriumhypochlorit) auch in toxikologischer Beziehung von Interesse ist, so werde ich später auf diesen Teil der Frage näher zurückkommen.

Auf das merkwürdige höchst unstabile gelbe Arsenpulver, welches BETTENDORFF (l. c., S. 112) gefunden haben will, komme ich, wie gesagt, ebenfalls später zurück.

Eine letzte Arbeit über die Arsenmodifikationen rührt von R. ENGEL[1] her. Er übernimmt leider ohne jede Kontrolle den Ausdruck „amorphes Arsen", sonst gebührt ihm das Verdienst, auf die Gefahr der naheliegenden Vergleichung des amorphen Arsens mit dem amorphen Phosphor hingewiesen zu haben. Nach ENGEL entspricht das amorphe Arsen dem regulären Phosphor, das krystallinische Arsen dem roten Phosphor. Ganz merkwürdig ist es, dafs ENGEL die so naheliegende Vermutung, ob das sog. „amorphe Arsen" nicht eben wie der entsprechende gelbe Phosphor krystallinisch, und zwar ebenfalls regulär wäre, nicht aufgekommen ist.[2]

Im vorhergehenden war nur die Rede von den beiden Arsenmodifikationen, der schwarzen des eigentlichen Arsenspiegels und der weifsen metallglänzenden des hexagonalen Arsens, welche immer bei der Sublimation des Arsens entstehen.

---

[1] *Compt. rend.* **96**, 497, 1314; (1883).

[2] Es ist um so mehr schade, dafs ENGEL den Ausdruck „amorphes Arsen" gebraucht hat, weil seine Resultate Veranlassung geben können zur Generalisation auf amorphe Körper im allgemeinen. Was z. B. die Dampfspannung betrifft, so spricht sich LEHMANN (*Molekularphysik* **2**, 42; 1889), welcher die ENGELschen Resultate aufnimmt, folgendermafsen aus: „Die Dampfspannung amorpher Körper ist stets gröfser als die der krystallisierten und die Sublimation der krystallisierten findet schwerer statt, als die der amorphen. So hat ENGEL gefunden, dafs krystallisiertes Arsen nicht einmal bei 360° im Vacuum oder in einem indifferenten Gase sublimiert, amorphes dagegen schon bei 260°". Der Satz ist natürlich richtig (z. B. echt amorphe Körper, wie glasiges As_2O_3, sind leichter flüchtig und löslich als ihre krystallinischen Modifikationen, z. B. reguläres As_2O_3); aber er erstreckt sich wahrscheinlich nicht blofs auf amorphe, sondern auf labilere Modifikationen im allgemeinen, einerlei, ob diese amorph oder krystallinisch sind. So ist z. B. der labile gelbe Phosphor flüchtiger und löslicher, als der stabile, rote Phssphor, beide sind jedoch krystallinisch, und so ist jener Satz nur ein Unterteil dieses viel allgemeineren Gesetzes. Gerade in dem Fall des Arsens hat man es, wie ich später zeigen werde, nicht mit einem amorphen Körper, sondern mit einem Fall zweier krystallinischen Modifikationen zu thun.

Aufserdem ist in der Litteratur Rede von zwei anderen Modifikationen, nämlich erstens: einer braunen oder gelben Modifikation, welche zuerst von BETTENDORFF und später von GEUTHER erwähnt wird, und zweitens: einer bis jetzt nur als Mineral angetroffenen Arsenmodifikation, welche sich durch die auffallende Spaltbarkeit von der gewöhnlichen unterscheidet.

Betrachten wir letztere zuerst.

Im Jahre 1823 beschrieb BREITHAUPT in seiner *Vollständige Charakteristik des Mineralreiches*, S. 157 unter dem Namen Arsenglanz ein Mineral von der Palmbaum-Fundgrube bei Marienberg in Sachsen als eine Art gediegenen Arsens, welches sich von dem gewöhnlichen Arsen in mancher Beziehung unterscheidet, besonders aber durch seine auffallende Weichheit (H = 2, bei gewöhnlichem Arsen H = 3 à 4) und seine ausgeprägte monotome Spaltbarkeit. Dazu kommt noch die merkwürdige Eigenschaft des Entzündens an der Lichtflamme und des von selbst Weiterverglimmens. Es war dies für BREITHAUPT Veranlassung, es von dem gewöhnlichen Arsen abzutrennen und es als selbständiges Mineral zu bezeichnen unter dem Namen Arsenglanz, oder Hypotyphit.[1]

Wie fast jede Beobachtung BREITHAUPTS[2] wurde auch diese später vollkommen bestätigt. FRENZEL[3] traf diesen Arsenglanz mit den von BREITHAUPT angegebenen Eigenschaften wieder an, und neuerdings hat HINTZE[4] ihn wiederum entdeckt in einer Sammlung

[1] Nach dem von selbst Fortglimmen genannt.

[2] BREITHAUPT war bekanntlich ein höchst origineller und scharf beobachtender Forscher, der sich wenig um herrschende Ansichten kümmerte und physikalische Unterschiede, die seinem Blick nicht entgingen, als wichtig genug zur Aufstellung neuer Mineralspezies erachtete. Folge hiervon war die Erschaffung einer grofsen Zahl neuer selbständiger Minerale, die sich nur durch geringfügige Differenzen von den gewöhnlichen unterschieden. Sie wurden damals, zu seiner Zeit, wenig beachtet, weil sie nur als hinderliche Komplikationen schienen. Später haben die meisten, damals nur mit den einfachsten Hülfsmitteln gemachten Beobachtungen BREITHAUPTS eine glänzende Bestätigung gefunden durch die feineren mikroskopischen und optischen Beobachtungen der Neuzeit. Als solche erwähne ich nur den Mikroklin, eine nur durch geringe Krystallwinkeldifferenzen von dem gewöhnlichen monoklinen Orthoklas abweichende Abart, die später von DESCLOIZEAUX auf optischem Wege als triklin erkannt wurde; den Wurzit, welchen BREITHAUPT schon lange vorher als besondere hexagonale Modifikation (sog. „strahlige Blende") abgeschieden hatte, u. s. w. Auch in unserem Fall mit dem Arsen hat er mit seiner Abtrennung des Arsenglanzes vom gewöhnlichen Arsen wiederum vollkommen Recht gehabt.

[3] *Neues Jahrb. f. Miner.* 1874, 677. [4] *Zeitschr. f. Kryst.* **11**, 606; 1886.

von Mineralen aus Chili. Auch hier traten wiederum dieselben Eigenschaften auf: die auffallende Weichheit, das merkwürdige Fortglimmen nach dem Entzünden und besonders die charakteristische monotome Spaltbarkeit. Letztere schliefst schon direkt das reguläre System aus.[1]

HINTZE findet weiter das hexagonale und tetragonale Krystallsystem auf Grund der langleistenförmigen Spaltungslamellen mit Recht sehr unwahrscheinlich, weil hier die monotome Spaltbarkeit nur nach der Basis gehen könnte und also die Spaltblättchen nur regelmäfsige Sechsecke oder Quadrate bilden könnten. Es gehört deshalb wahrscheinlich einem der anderen Krystallsysteme (rhombisch, monoklin oder triklin) an, also einem System mit zwei optischen Axen, wenn das Mineral durchsichtig wäre.[2]

HINTZE schlägt vor, den BREITHAUPTschen Namen Arsenglanz[3] durch Arsenolamprit (mit Rücksicht auf den Metallglanz gegeben) zu ersetzen; ein Name, der schon Eingang in den tonangebenden mineralogischen Lehrbüchern gefunden hat.[4]

Wir haben es hier also nach Bestätigung durch drei ausgezeichnete Beobachter, wie BREITHAUPT, FRENZEL und HINTZE, ganz entschieden mit einer selbständigen Arsenmodifikation zu thun, und die entweder absichtliche oder unwillkürliche Ignorierung derselben seitens der chemischen Lehrbücher[5] kommt mir nicht gerechtfertigt vor. Wir haben neuerdings beim Schwefel gesehen, wie nach den schönen Untersuchungen MUTHMANNS[6] die Zahl der Modifikationen eines Elementes viel gröfser sein kann, als ursprünglich vermutet wurde. An Versuchen, die BREITHAUPTsche Arsenmodifikation auf das gewöhnliche Arsen zurückzuführen, hat es nicht gefehlt. VON KOBELL

[1] Man sollte also nicht etwa meinen, dafs man in diesem Arsenglanz das reguläre schwarze Arsen gefunden hat, wie aufserdem auch schon das spezifische Gewicht (5.4) lehrt.

[2] Ich werde das Mineral also „zweiaxiges Arsen" nennen, oder kurzweg „monoklines As", obwohl dieser Name nicht zutreffend ist. Ich verweise hierfür auf die oben gegebene Erklärung, dafs das rhombische und trikline System nicht ausgeschlossen ist.

[3] Bei „Arsenglanz" denkt man eher an ein den Antimonglanz ähnliches Mineral (also hier Auripigment).

[4] GROTH, *Tabell. Übers.* (3. Aufl. 1889), S. 14. Ich möchte hierbei bemerken, dafs ich eine Isomorphie zwischen diesem „monoklinen As" und dem monoklinen „Soufre nacré" als unwahrscheinlich, ja geradezu unmöglich betrachte.

[5] Weder GRAHAM-OTTO noch GMELIN-KRAUT erwähnen es, sogar RAMMELSBERG nicht. Nur in der sehr zuverlässigen *Phys. Chem. d. Kryst.* von ARZRUNI (S. 35) ist es aufgenommen.

[6] *Zeitschr. f. Kryst.* **17**, 354; 1890.

kondensierten) Pulvers und der zusehends erfolgende Übergang in Grau. Sehr wahrscheinlich ist dasselbe eine besondere Modifikation, die sehr rasch umgeändert wird. Ich habe mir sehr viel Mühe gegeben, diese gelbe Modifikation in einem haltbaren Zustande zu erhalten, allein es ist nicht gelungen."

Diese Beobachtung wird später von keinem einzigen Forscher wiederholt oder bestätigt. ENGEL[1] glaubt nicht an diese gelbe Arsenmodifikation und hält die von BETTENDORFF beobachtete gelbe Farbe nur für die Farbe des Dampfes, welche alles gelb aussehen läfst. GEUTHER[2] macht hiergegen mit Recht aufmerksam, dafs BETTENDORFF ausdrücklich von einem „gelben Pulver" spricht. Ob GEUTHER selbst das gelbe Arsen gesehen hat, ist nicht ersichtlich; jedenfalls hat er es nicht ausdrücklich betont.

In den Lehrbüchern wird das gelbe Arsen nicht ausdrücklich als eine besondere Modifikation hervorgehoben. GRAHAM-OTTO (2, 449, 1881) und GMELIN-KRAUT (2, 548) erwähnen zwar beiläufig das BETTENDORFFsche gelbe Arsen, aber nicht als besondere allotropische Modifikation.

Ich möchte dieses gelbe Arsen in Verbindung mit dem mehrfach angegebenen braunen Arsen betrachten, die vielleicht beide identisch sein könnten, so dafs also das entweder gelbe, gelbbraune oder braune Arsen als durchsichtige Arsenvarietät den beiden vollkommen undurchsichtigen schwarzen und silberglänzenden As-Modifikationen schroff gegenübergestellt werden könnte. Diese Konstatierung eines durchsichtigen Arsens würde um so mehr an Interesse gewinnen, weil es vielleicht dem gelben durchsichtigen Phosphor entsprechen und ebenso wie dieser die labilste allotropische Modifikation sein könnte.

Vorläufig, wie gesagt, ein paar Worte über das braune Arsen. Obwohl meistens nicht ausdrücklich als besondere Arsenmodifikation erwähnt, erregte es doch immer meine Aufmerksamkeit, dafs bei den Beschreibungen der Arsenspiegel, die wegen ihrer toxikologischen Wichtigkeit zahlreich und ausführlich sind, immer von einem braunen durchsichtigen Arsenanflug gesprochen wird. Ich verweise z. B. auf das sehr vollständige besondere Kapitel in GRAHAM-OTTO (2, 497—538; 1881) „*Ausmittelung des Arsens bei Vergiftungen*". Sowohl bei dem eigentlichen Arsenspiegel in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom, als bei Arsenflecken auf Porzellan, aus der brennenden Wasserstoffflamme entstanden, liest man hier immer von einem

[1] *Compt. rend.* **96**, 498. — [2] *Lieb. Ann.* **240**, 212; 1887.

braunen Anflug von Arsen (l. c., 515, 517, 520, 522) der oft (besonders dem silberweifsen bis undurchsichtig schwarzen Antimonspiegel oder Antimonflecken gegenüber) als in den dünnsten Stellen „vollkommen durchscheinend braun" oder „schön hellbraun durchscheinend" (l. c. 522) bezeichnet wird. — Weil der Arsenspiegel bekanntlich aus dem schwarzen, labilen Arsen besteht, liegt die Vermutung nahe, dafs dieses schwarze As eigentlich in den dünnsten Schichten braun durchscheinend sein würde.

Es hat dies noch besonders Wichtigkeit, weil eine Verwechselung möglich ist mit dem braunen, durchscheinenden, gewöhnlich als Suboxyd betrachteten Sublimat, welches im Proberöhrchen bei der Sublimation des Arsens immer entsteht und, wie ich schon früher erwähnte, immer seine feste Stelle findet zwischen dem schwer flüchtigen, silberweifs glänzenden Arsen und dem leicht flüchtigen sammetschwarzen Arsen. — Es ist also zu untersuchen: Giebt es neben dem durchsichtigen braunen Suboxyd noch ein durchsichtiges braunes Arsen? und: Ist dieses wirklich nur das schwarze Arsen in feinster Zerteilung, oder etwas anderes?

Neben dem „braunen durchsichtigen Arsen" der Arsenflecken ist neuerdings von GEUTHER[1] eine neue braune Arsenmodifikation eingeführt, und zwar unter dem Namen: „amorphes braunschwarzes Arsen". Sie scheidet sich auf nassem Wege als braunschwarze Flocken ab, und zwar, wie schon ENGEL früher fand,[2] durch Reduktion, entweder von As_2O_3, oder $AsCl_3$ durch verschiedene stark reduzierende Mittel, wie PCl_3, H_3PO_2, $SnCl_2$, metallisches Cu; ja sogar das bei der Elektrolyse abgeschiedene schwarzbraune Arsen soll hierzu gehören. — Es soll sehr leicht sein (spez. Gew. 3.7). Nach der jüngsten Untersuchung ENGELS[3] ist jedoch diese leichte Arsenmodifikation GEUTHERS weiter nichts als das gewöhnliche schwarze „amorphe" As, welches nur durch eingeschlossene Luft leichter ist. Jedenfalls ist es sehr interessant, dafs man das Arsen auf nassem Wege niemals in der stabilen hexagonalen Modifikation abscheiden kann.

---

§ 3.

Wenden wir uns nach dieser Übersicht der herrschenden Meinungen über die allotropischen Arsenmodifikationen zu der näheren

---

[1] *Lieb. Ann.* **240**, 208; 1887. — [2] *Compt. rend.* **96**, 498; 1883.
[3] *Bull. soc. chim.* **50**, 194; 1888.

Beobachtung des sublimierten Arsens in der oben geöffneten Glasröhre. Es bestand dies, wie wir früher sahen, oben aus dem schwarzen Arsenspiegel, unten aus dem silberweifsen Arsen, beide getrennt durch den Ring von braunem durchsichtigen Suboxyd.

Das silberweifse Arsen besteht unter dem Mikroskop aus deutlichen und sogar ziemlich grofsen Krystallen. Sie sind vollständig undurchsichtig und besitzen lebhaften Metallglanz. Ihre Form ist schwer zu bestimmen und die Erkennung als Rhomboeder nicht ganz leicht, was teilweise ihren komplizierten Zwillingen, teilweise ihren Kombinationen (zwei Rhomboeder R, $^{3}/_{2}$ R mit Basis) zuzuschreiben ist. Dafs sie früher mehrmals unrichtig gedeutet sind, wie Würfel wegen des Rhomboederwinkels von 87°, wie Oktaeder wegen der Kombination R,oR, ist schon vorhin hervorgehoben. Man erblickt deutlich unter dem Mikroskop dreieckige und hexagonale Krystallflächen, oft mit sehr charakteristischen parallelen Anwachsstreifen. Sie gehören der oben genannten Kombination an. Einfache Rhomboeder kommen kaum vor.

Interessanter ist für uns die labile, flüchtigere Modifikation, das sog. schwarze Arsen. Es thun sich hierbei verschiedene wichtige Fragen auf, die schon vorhin berührt worden sind.

Eine Hauptfrage ist hier: ist dieses Arsen, wie jezt noch allgemein angenommen wird, wirklich amorph?

Das schwarze Arsen ist auf dem ganzen Spiegel vollständig undurchsichtig. Sucht man die dünnsten Stellen an der oberen Seite auf, wo der Anflug allmählich sehr schwach wird, so sieht man, dafs diese unter dem Mikroskope aus äufserst kleinen isolierten schwarzen Pünktchen bestehen, die vollständig undurchsichtig sind und im auffallendem Lichte deutlich schimmern[1]. Sie bilden also durchaus keine äufserst dünne zusammenhängende Schicht (z. B. von brauner Farbe), wie man dies von einem amorphen Körper erwarten würde. — Die isolierten, lebhaft schimmernden Pünktchen sprechen viel eher für isolierte Kryställchen. Noch mehr machen sie diesen Eindruck, wenn man den Objekttisch runddreht: das eigentümlich plötzliche Aufblitzen der Pünktchen, also das schnelle Erscheinen und Verschwinden des Schimmers, spricht viel mehr für die Deutung als Facetten, als für die als runde Kügelchen (erstarrte Tropfen). Der amorphe Zustand kann hier nämlich nur in zwei Formen auftreten: entweder

[1] Sie liegen hier zwischen und auf den — bei der starken Vergröfserung ganz enorm grofsen — durchsichtigen As_2O_3-Oktaedern.

als zusammenhängende Schicht, oder als isolierte runde Tropfen. — Letztere zeigen zwar beim Drehen wechselnde Lichtpunkte, nicht aber das plötzliche starke Aufglänzen, wie es nur kleine ebene Flächen thun können.

Schon aus oben angeführten Gründen ist die Benennung „fein krystallinisch" viel zutreffender, als „amorph". Der Eindruck wird noch verstärkt, wenn man die Innenseite des Arsenspiegels (also wo der Anflug dicker ist, und man keine isolierte Individuen beobachten kann) im auffallenden Lichte betrachtet. Auch hier sieht man deutlich das eigentümliche Schimmern, das Funkeln von zahlreichen kleinen Pünktchen, wie es für mikrokrystallinische Aggregate so charakteristisch ist.

Ich glaube also bestimmt behaupten zu können: das schwarze Arsen des Arsenspiegels ist nicht amorph, sondern krystallinisch.

Leider sind die schimmernden Pünktchen so winzig klein, daſs selbst bei stärkster Vergröſserung (mit dem stärksten Trocken-Objektiv) keine deutlichen Krystallformen oder Umrisse sichtbar werden.

Ich habe mir nun alle mögliche Mühe gegeben, diese schwarze Arsenmodifikation in gröſseren Krystallen zu züchten, leider ohne nennenswerten Erfolg. Damit sich der Beschlag nicht, wie gewöhnlich, schnell, aber recht langsam absetzen würde, wurde in einem längeren Rohr die obere Hälfte auf ca. 200° C. erhitzt, also noch entschieden unterhalb der Temperatur, bei welcher das schwarze As sich umsetzt in das silberweiſse (360° C).

Es gelang mir höchstens, unter den Pünktchen einige sehr seltene, undeutlich dreieckige Formen zu beobachten, so daſs die Deutung als reguläre Oktaeder vorläufig mit aller Reserve stattfinden darf.[1]

Eine Untersuchung des bei Sublimation in einem Wasserstoffstrom entstandenen schwarzen Arsens gab mir ganz dasselbe Resultat.

Bei allen diesen Beobachtungen habe ich die vollste Überzeugung bekommen, daſs das schwarze Arsen nicht amorph, sondern mikro-krystallinisch (vermutlich regulär) ist.

[1] Ich brauche wohl nicht zu wiederholen, daſs alles, was man früher (Elsner, Rose, Cooke) für reguläre Arsenkrystalle gehalten hat, nicht das Richtige war, sondern diese entweder aus schwarz bestäubten As_2O_3-Oktaedern, oder aus der oktaederähnlichen Kombination oR, R, resp. dem würfelähnlichen Rhomboeder des metallischen Arsens bestanden haben.

Die von mir beobachteten krystallinischen Pünktchen gehörten dagegen vollkommen sicher dem schwarzen Arsen an. Verwechslung mit dem äuſserlich vollkommen verschiedenen silberweiſsen Arsen war also gänzlich ausgeschlossen.

Betrachten wir noch einmal die Gründe, auf welchen der Begriff „amorphes Arsen“ beruht. HITTORFF (l. c., 218) spricht nur ohne jede Motivierung von einem amorphen Arsen. Worauf er dies gründet, ist nicht klar, vermutlich nur auf dem muscheligen Bruch der Krusten des im Wasserstoff sublimierten schwarzen Arsens. Ich habe schon vorhin gezeigt, dafs dieser muschelige Bruch nicht den geringsten Schlufs erlaubt auf Amorphie, indem es mehrere ausgezeichnet krystallisierende Körper, wie Quarz, Aragonit, Alaun, Natriumchlorat giebt, die ebenso muschelig brechen wie Glas. Ich habe aufserdem die Beobachtung wiederholt: (As sublimiert in H) und kann den muscheligen Bruch nicht bestätigen. Der Bruch zeigt bei starker Vergröfserung dasselbe schwach schimmernde Aussehen, wie die Innenseite des gewöhnlichen Arsenspiegels.

BETTENDORFF nimmt den Ausdruck „amorph“ von HITTORFF über, ebenfalls ohne Motivierung, spricht aber von dem „amorphen glasglänzenden schwarzen Arsen“. Der Ausdruck ist aber höchst unzutreffend; die eigene Oberfläche des schwarzen Arsens (die Innenseite des Arsenspiegels) ist, wie ich zeigte, durchaus nicht glasglänzend, sondern besitzt im Gegenteil die eigentümliche, schimmernde Oberfläche der mikrokrystallinischen Aggregate.

Mit „Glasglanz“ ist hier ohne Zweifel der Glasglanz des Arsenspiegels gemeint, der einfach dadurch verursacht wird, dafs ein sehr dichter Niederschlag oder Anflug sich gegen die glatte Innenwand der Glasröhre absetzt. Dafs man diesen „Glasglanz“ doch nicht für den eigenen Glanz des Arsens selbst nehmen soll, ist wohl selbstverständlich, und hierin ein Grund für die Amorphie desselben zu sehen, wohl grundfalsch. Wie unrichtig dies ist, will ich zum Überflufs noch an wenigen Beispielen zeigen.

Einen dem Arsen ganz analogen Fall haben wir beim Schwefelquecksilber. Auch hier hat man früher dem roten krystallinischen Zinnober eine „amorphe“ schwarze Modifikation gegenübergestellt. Wie ich schon in meinem vorigen Aufsatz in *dieser Zeitschrift* bemerkte,[1] hat man durch Beobachtung gröfserer Krystalle (obwohl immer noch sehr klein im Verhältnis zu den viel gröfseren Zinnoberkrystallen) des schwarzen HgS (Oktaeder und Tetraeder) dies als regulär erkannt. Amorphes HgS besteht also nicht: es ist blofs äufserst fein krystallinisch. Erhitzt man etwas roten Zinnober in einem Proberöhrchen, so verflüchtigt sich das HgS und beschlägt die

[1] L. c. 399, Anm. 1.

Röhre inwendig mit einem schwarzen glänzenden Spiegel, der in mancher Hinsicht vollkommen dem schwarzen Arsenspiegel ähnlich sieht. Obwohl wir nun vom HgS wissen, dafs die schwarze Modifikation krystallinisch ist und nicht amorph, hält es dennoch schwer, dies wirklich zu beobachten. Zerschlägt man das Rohr mit dem schwarzen HgS-Spiegel und betrachtet man die Innenseite der Scherben mit stärkster Vergröfserung unter dem Mikroskop, so findet man eine fast vollkommene Analogie mit dem schwarzen Arsenspiegel. Auch bei dem HgS-Spiegel finden wir an den dünnsten Stellen keine sehr zarte zusammenhängende Schicht, sondern betrachtet man ein Sich-Auflösen in isolierte schwarze Pünktchen, die dasselbe charakteristische Schimmern zeigen, wie die Pünktchen des schwarzen Arsens. Auch die Innenseite des HgS-Spiegels zeigt bei auffallendem Licht das schimmernde Aussehen. Nur ist bei dem schwarzen Arsen die krystallinische Struktur noch deutlicher, als bei dem schwarzen HgS, und bei letzterem haben wir also Gewifsheit, dafs es nicht amorph, sondern krystallinisch (regulär) ist.

Dafs also die Bildung eines „Spiegels“ durchaus nichts besagt für die Amorphie, ist wohl selbstverständlich. Ersteres beruht nur auf der Eigenschaft, dafs ein Sublimat oder Präcipitat sich als zusammenhängende Schicht äufserst kleiner Teilchen absetzen kann und dadurch sich vollkommen der glatten Glaswand anschmiegt. Die Teilchen selber können jedoch sehr gut krystallinisch sein. Ich weise z. B. auf die Metallspiegel, z. B. auf den Silberspiegel hin, wie wir ihn durch Reduktion von Silberlösungen mit Ameisensäure oder Aldehyd bekommen: dieser besteht nur aus regulären Silberteilchen, denn ein besonderer Grund, um hier eine amorphe Silbermodifikation anzunehmen, ist nicht vorhanden. Dasselbe gilt für den Platinspiegel, den Goldspiegel, den Kupferspiegel, welche man alle durch Fällen mittelst schwacher Reduktionsmittel erhalten kann. All diese Spiegel bestehen aus krystallinischen (regulären) Metallen, wobei wir jedoch wegen der feinen Zerteilung die einzelnen Krystalle nicht, oder nur höchst undeutlich erkennen können. Kein Forscher spricht hierbei von einer amorphen Modifikation dieser Metalle. Dasselbe gilt natürlich auch vollkommen für den schwarzen Arsenspiegel.

Ich hoffe, es hiermit wahrscheinlich gemacht zu haben, dafs das schwarze Arsen des Arsenspiegels nicht amorph, sondern krystallinisch ist (wahrscheinlich regulär). Ich glaube, dafs es deshalb ratsam ist, die bis jetzt gebräuchlichen Ausdrücke: amorphes Arsen und

krystallinisches Arsen zu vermeiden und von regulärem und hexagonalem Arsen zu sprechen, oder, wenn man es vorzieht (weil das reguläre System, obwohl wahrscheinlich, so doch noch nicht sicher festgestellt ist), nur von schwarzem und von silberweifsem Arsen zu sprechen, beide aber als krystallinisch zu betrachten. Es sei noch auf die jetzt sehr schöne Analogie zwischen dem regulären (schwarzen) Arsen und dem regulären (gelben) Phosphor mit dem hexagonalen (roten) Phosphor und dem hexagonalen (silberweifsen) Arsen hingewiesen — eine Analogie, die wohl so weit gehen wird, dafs man es hier mit wirklichem Isomorphismus zu thun hat. Es ist mir jedoch nicht gelungen, eine isomorphe Mischung von gelbem Phosphor und schwarzem Arsen darzustellen. Wurde der gelbe Phosphor, sowohl geschmolzen (unter Wasser) als in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit dem schwarzen Arsen in feinster Zerteilung (Arsenrufs) in Berührung gebracht, so liefs sich keine Lösung des letzteren beobachten. Ja, der gelbe Phosphor zeigte sogar keine Spur von Braunfärbung. Es steht dies allerdings im Wiederspruch mit der in den Lehrbüchern angegebenen (Graham-Otto **2**, 492; 1881) Zusammenschmelzbarkeit von Phosphor und Arsen zu einer schwarzen, glänzenden Masse. Ich gestehe jedoch, die Sache noch nicht gründlich genug untersucht zu haben, und werde später das Zusammenschmelzen bei höherer Temperatur versuchen. Soviel steht jedoch fest, dafs von einer leichten Löslichkeit des Arsens in geschmolzenem Phosphor (oder in Phosphorlösung in CS_2) keine Rede ist. Es beweist dies natürlich nichts gegen den Isomorphismus von gelbem Phosphor und schwarzem Arsen, welche man vielleicht ganz gut gemischt auskrystallisiert erhalten könnte, wenn es nur ein gemeinschaftliches Lösungsmittel für beide gäbe. Der Mangel an einem solchen wird auch das Hindernis sein, um hexagonalen Phosphor mit hexagonalem Arsen zusammen krystallisieren zu lassen, wobei aufserdem die dunkle Farbe das Konstatieren der innigen Mischung erschweren würde.

Ich will jetzt dazu übergehen, einige Sachen zu besprechen, die mit dem schwarzen Arsen in Verbindung stehen und noch der Aufklärung bedürfen.

Beiläufig sei aufmerksam gemacht auf die recht interessante, längst bekannte Umwandlung des schwarzen Arsens in das silberglänzende beim Erhitzen des Arsenspiegels in der Flamme: die

sens, sondern ein vollkommen anderer Körper mit einem ganz weichenden Äufseren und einer eigenen Flüchtigkeit, wodurch derselbe mer seine feste, scharf abgegrenzte Stelle unter dem schwarzen : annimmt. Auch mikroskopisch sieht man keine Spur von Überıg zwischen beiden. Ich bin deshalb Berzelius gefolgt, der es Arsensuboxyd deutet, was bis jetzt niemals angezweifelt worden ist.

Wenden wir uns jetzt zu dem anderen braunen Arsen.

Wie schon vorhin erwähnt, werden die braunen Flecke, welche ;stehen, wenn man im Marshschen Apparate die AsH_3-haltige ›nnende Wasserstoffflamme gegen eine kalte Porzellanschale hält, Arsen gehalten, ja sogar nachdrücklich wird die braune Farbe ser Arsenflecke betont im Gegensatz zu der schwarzen der Antimon:ke. Es werden aufserdem diese braunen Arsenflecke für identisch ; dem schwarzen, sog. „amorphen" Arsen gehalten und deshalb lschweigend angenommen, dafs letzteres in sehr dünnen Schichten ıun durchscheinend werden kann.

Dies ist jedoch ganz entschieden nicht richtig. — Die schwarze senmodifikation entsteht reichlich in der Röhre, in welcher man sen sublimiert. Diese Arsenschicht wird im obersten Teil der hre äufserst zart bis zu einem hauchschwachen Anflug. Niemals ist loch in diesem Teil auch nur entfernt Braunfärbung zu beobachten. e schwarze Arsenmodifikation bleibt bis in den dünnsten Partien lkommen schwarz undurchsichtig. Betrachtet man die Stellen, wo r Anflug fast wegstirbt unter dem Mikroskop, so sieht man zwar utlich, wie die schwarzen Pünktchen immer kleiner werden und :iter auseinandergehen, niemals jedoch wird man Braunfärbung obachten.

Die braunen Arsenflecken des Marshschen Apparates bestehen ;o ganz entschieden nicht aus einer dünnen Schicht des schwarzen, g. amorphen Arsens.

Es ist jetzt die Frage: Woraus bestehen sie denn?

Um dies zu untersuchen, habe ich sie verschiedene Male dar:stellt durch die Abkühlung der arsenhaltigen Wasserstoffflamme gen einen kalten Gegenstand. Gegen die Porzellanplatte kommt ihre aune Farbe und starker Glanz ganz besonders gut zur Geltung. — Noch :sser lassen sich die Flecken untersuchen, wenn man sie auf einer Glasatte, z. B. einem Objektglas, bilden läfst und dann unter dem Mikroskop ı durchfallenden Lichte besieht. Sie sind vollständig braun durchchtig, bilden eine gleichmäfsige ununterbrochene Schicht auf dem las ohne Spur einer krystallinischen Struktur, resp. Zusammensetzung

aus schwarzen Pünktchen. Es ist also eine wirklich **amorphe Substanz**, welche mit dem schwarzen Arsen nicht die geringste Ähnlichkeit zeigt. Dafs die braunen Arsenflecken weiter nicht so äufserst dünn sind, wie man glauben möchte, kann man beweisen, indem man die gefleckte Porzellanschale mit Wasser kocht. Es lassen die braunen Flitter hierbei leicht los, und ihre Dicke ist, obwohl gering, dennoch nicht so winzig, um die Ansicht einer dünnen Schicht schwarzen Arsens aufrecht zu halten. Die Substanz ist also deutlich braun und nicht schwarz.

Besonders in den mittleren dunkleren Teilen der braunen Flecke sieht man ganz deutlich, dafs sie dunkelbraun bis braunschwarz werden, so dafs man es wirklich mit einer sogar in dickeren Schichten braun bleibenden Substanz zu thun hat.

Zur weiteren Untersuchung wurden noch folgende Versuche angestellt:

Es wurde in einer schwer schmelzbaren Glasröhre Arsen in einem Strome trockenen[1] Wasserstoffes erhitzt. Der Wasserstoff nimmt sofort As auf,[2] und die brennende Flamme desselben setzt gegen Porzellan kräftige braune Flecke ab. Erhitzt man die Röhre an einer zweiten Stelle, so wird der Arsenwasserstoff zersetzt, und man bekommt einen Arsenanflug, an welchem man ganz deutlich die beiden Arsenmodifikationen — weit von der erhitzten Stelle die sammetschwarze (reguläre), dicht bei derselben die silberweifse (hexagonale) — unterscheiden kann. Der charakteristische braune Ring, welcher bei der Sublimation in der offenen Röhre **immer** die beiden Modifikationen trennte, **fehlt** jedoch **hier**. — Es spricht dies sehr für die BERZELIUSsche Deutung dieses Ringes als Suboxyd. — Es kommt bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffes in der Röhre neben den beiden As-Modifikationen zwar ein braunes Sublimationsprodukt vor, dies entsteht jedoch immer an der äufsersten Grenze, wo also die Hitze am geringsten ist. Es ist also klar, dafs dies ein viel flüchtigeres Produkt ist, welches in dieser Beziehung nicht nur das Arsensuboxyd, sondern sogar das schwarze Arsen übertrifft.

[1] Durch konzentrierte H_2SO_4 getrocknet.

[2] Die merkwürdige Fähigkeit der **direkten Verbindung** von Arsen mit warmem Wasserstoff wird meiner Ansicht nach in den chemischen Lehrbüchern nicht nachdrücklich genug betont. Überall steht zu lesen, dafs man die As-haltigen Körper in der Wasserstoffentwickelungsflasche zu dem Zink und der Schwefelsäure fügen soll, als ob nur Wasserstoff in statu nascendi sich mit As verbinden könnte. Die direkte Verbindung von freiem H und As findet in der Wärme ebenso kräftig statt und ist chemisch eigentlich viel interessanter.

Weil dieses braune, sehr flüchtige Sublimat also nicht identisch mit dem schwarzen As und mit dem braunen As-Suboxyd ist, so steigt die Vermutung auf, ob es vielleicht eine Wasserstoffverbindung des Arsens sein könnte.

Um dies zu entscheiden, wurde Arsen in einem trockenen Kohlensäurestrom sublimiert. Es entstanden hierbei immer nur die beiden Arsenmodifikationen: das schwarze und das hexagonale As. Das braune flüchtige Sublimat trat jetzt nicht auf.

Die eigentümliche Verknüpfung des braunen, leicht flüchtigen Sublimats (welches, wie die mikroskopische Untersuchung lehrte, identisch ist mit den braunen Flecken auf Porzellan) an die Anwendung von Wasserstoff verstärkten die obige Ansicht.

Es wird diese Vermutung um so wahrscheinlicher, als es wirklich einen festen Arsenwasserstoff giebt, welcher braun bis rotbraun gefärbt ist. Wie mangelhaft die Konstitution desselben noch untersucht sein mag (nach einigen ist es AsH, nach anderen As_2H), so stimmen doch alle Forscher darin überein, dafs die Farbe derselben braun ist.[1]

Ich glaube, nach obigem mit einiger Sicherheit behaupten zu können: Die braunen Flecken, welche bei der Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffes durch Hitze auf Porzellan oder in der Glasröhre entstehen, bestehen nicht, wie bis jetzt angenommen, aus Arsen, sondern aus festem Arsenwasserstoff.

Bei Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffes durch die Hitze ist also die Gleichung nicht

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2,$$

sondern

$$AsH_3 = AsH + H_2.$$

Es besteht vorläufig nicht nur nichts, was gegen diese Annahme spricht, sondern sie erklärt viel besser und ungezwungener alle Erscheinungen als die alte Annahme.

Dafs man das braune bis schwarzbraune AsH für As angesehen hat, hat nichts Befremdendes, weil fast alle derartige H-arme Wasserstoffverbindungen den reinen Metalloiden oder Metallen sehr

[1] Blondlot ist der Entdecker des festen Arsenwasserstoffes. Wiederhold beschreibt es als rotbraunes Pulver, welches bei 200° C. zersetzt wird, und giebt As_2H als Formel; Janowsky als braunes sammetartiges Pulver mit AsH als Zusammensetzung. Weil diese Untersuchung die letzte ist, nehme ich auch die Fomel AsH vorläufig als richtig an.

Es sei mir erlaubt, auf noch einige Erscheinungen bei der As-Sublimation in Gasen aufmerksam zu machen.

Bei der Sublimation des Arsens im Wasserstoffstrom wurde von mir viel Mühe darauf verwendet, um die sog. „gelbe Arsenmodifikation" BETTENDORFFS zu bekommen. Obwohl sie von niemand weiter beobachtet ist, so hat jedoch auch keiner der späteren Forscher (ENGEL, GEUTHER) sie bestimmt bestritten. Ich habe trotz mannigfacher Wiederholung und sorgfältiger Betrachtung, sowohl mit unbewaffnetem Auge als mit der Lupe, niemals die gelben Tröpfchen wahrnehmen können, die erst als gelbe Kügelchen erstarren und später sich in ein graues Aggregat verwandeln sollen. Im Wasserstoff ist das erste Erstarrungsprodukt gegen die Glaswand immer entweder das schwarze Arsen, oder der braune feste Arsenwasserstoff. Ich glaube also ganz bestimmt, die Existenz einer besonderen gelben Arsenmodifikation bestreiten zu können.

Es ist wohl als sicher zu betrachten, dafs BETTENDORFFS gelbes Arsen und gelber Arsendampf nichts anderes gewesen sind, als das braune bis gelbbraune AsH. Recht instruktiv ist in dieser Beziehung der Vergleich zwischen der Erhitzung des Arsens in einem Wasserstoff- und der in einem Kohlensäurestrom. In dem ersten entsteht deutlich in der Röhre ein rotbrauner Dampf, in dem zweiten nur ein grauer Nebel. Sehr schön sieht man dies auch an der äufsersten Spitze der Röhre, wenn man sie gegen einen weifsen Untergrund (weifse Wandfläche oder Papier) betrachtet. Bei dem H-Strom strömt deutlich ein brauner Dampf aus (jedoch gemischt mit grauem Dunst), bei dem CO_2-Strom nur grauer Nebel. Beide verschwinden, wenn man aufhört, das Arsen in der Röhre zu erhitzen, und entstehen wieder bei Erhitzen desselben. — Es ist ebenfalls einleuchtend, dafs der braune Dampf etwas anderes ist als der zitronengelbe Arsendampf, weil er sonst in beiden Gasen entstehen müfste.[1] Ich habe letzteren niemals bei der Sublimation des Arsens (weder in H noch in CO_2) beobachten können.

Ich will noch bemerken, dafs der braunrote Dampf kein eigentliches Gas, sondern mehr ein Nebel oder Rauch ist, nämlich ebenso wie der graue Arsennebel aus äufserst fein zerteilten Teilchen des braunen AsH besteht, welche in dem ausströmenden Wasserstoff suspendiert sind und mit ausströmen. Erst bei Erhitzung setzt es

[1] Aufserdem ist die Farbe ganz anders: reiner Arsendampf ist entweder farblos oder zitronengelb (also blass-gelb). Der in dem Wasserstoffstrom entstehende Dampf ist viel intensiver, nämlich gelbbraun bis rotbraun gefärbt.

echten Arsen des Arsenspiegels. Besonders geeignet schien mir in dieser Beziehung der aus den drei Sublimaten (die 2 As-Modifikationen und das braune As_2O in der Mitte) bestehende Anflug in der (unten geschlossenen, oben offenen) Röhre.[1] Es galt hier also ganz besonders das chemische Verhalten der folgenden vier Körper kennen zu lernen:

a) braunes AsH (die Flecken auf Porzellan)
b) braunes As_2O }
c) schwarzes As } (die Sublimate in der Röhre).
d) silberweifses As }

Versuche, das chemische Verhalten der braunen Flecke gegen Lösungen zu erforschen, sind oft gemacht. Das Bestreben war hierbei meistens, den Unterschied gegen die Antimonspiegel zu finden, was bekanntlich in toxikologischer Hinsicht sehr wichtig ist (weil Brechweinstein sich oft im Magen befindet). Man hat hierbei meistens schwach oxydierende Flüssigkeiten angewandt, weil Sb schwerer oxydierbar ist als As. Sehr bekannt ist die Lösung des Natriumhypochlorits, welche ganz chlorfrei sein mufs und die leicht die braunen Flecke, die schwarzen Sb-Flecke[2] jedoch nicht löst. Wegen der grofsen Differenz in der Oxydationsfähigkeit zwischen As und Sb ist das Auffinden derartiger Flüssigkeiten nicht sonderlich schwer.

Mein Zweck war hier jedoch ein anderer. Es soll hier ein Unterschied zwischen dem braunen AsH und dem reinen As (besonders dem schwarzen) gefunden werden. Beide werden reduzierend wirken, jedoch vermutlich das AsH etwas stärker als das As. Der Unterschied wird jedoch ein verhältnismäfsig schwacher sein. So löst z. B. die chlorfreie[3] NaClO-Lösung langsam sowohl die braunen Flecken auf Porzellan, als das ganze Sublimat in der Glasröhre auf, ist also nicht recht brauchbar zur Unterscheidung. Dasselbe gilt für andere schwach oxydierende Körper, wie für Fe_2Cl_6-Lösung, H_2O_2-Lösung etc.

---

[1] Man sublimiert am besten in einer weiten Röhre, um die Bildung eines breiten braunen Suboxydringes zu befördern; sobald dieser gut gebildet ist, hört man mit Erhitzen auf, sonst wird er leicht zersetzt.

[2] Die matten schwarzen Antimonflecke sind wohl nicht identisch mit dem gewöhnlichen stark glänzenden hexagonalen Antimon. Ob sie (ebenso wie bei As) aus dem festen Antimonwasserstoff, oder aus einer labilen Antimonmodifikation bestehen, kann ich jetzt noch nicht entscheiden, sondern behalte mir vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

[3] Auf Vorschlag von Fresenius ist Chlorkalk mit Na_2CO_3 zu zersetzen und die filtrierte Flüssigkeit anzuwenden.

ochendem Glycerin löst sich das Arsen nicht; ebenfalls nicht in :ohlenwasserstoffen. (Weder kochendes Xylol noch kochendes Petroleum isen es.) — Bis jetzt existiert also noch kein einziges ösungsmittel für Arsen.

Weitere Versuche zur Unterscheidung von AsH und As wurden on mir gemacht mit Lösungen schwerer Metallsalze (Ag, Au, Hg, Cu, n) sowohl in neutraler als in ammoniakalischer Lösung.

Es ist mir dies bis jetzt noch nicht gut gelungen. Bei einigen alzlösungen, z. B. Goldchlorid, war die Reduktion so stark, dafs owohl die AsH-Flecken, als die drei Sublimate in der Röhre direkt fetallabscheidung verursachten, während umgekehrt bei Zinn- und juecksilberchlorid in keinem Falle Metallreduktion stattfand.

Mit einer ammoniakalischen Silberlösung könnte man recht leutlich beweisen, dafs die braunen Flecke (AsH) auf dem Porzellan ganz verschieden waren von dem braunen Ring (As_2O) in der Röhre. Während erstere sofort das Silber reduzierten (die braunen, durchsichtigen Flecke bekommen Silberglanz und werden undurchsichtig), blieb der Ring braun und durchsichtig. Erst viel später trat hier Reduktion ein.

Ein derartiger Unterschied besteht ohne Zweifel auch zwischen lem schwarzen Arsen in der Röhre und den braunen AsH-Flecken, lenn erst nach langer Zeit sieht man einen weifsen Silberspiegel entstehen, wo früher der schwarze Arsenspiegel war. Vergleicht man nan dies mit der unmittelbaren Reduktion der AsH-Flecken, so sieht nan deutlich, dafs hier ein starker Unterschied in dem Reduktionsvermögen ist. Leider konnte es nicht so gut mikroskopisch beobachtet werden, weil das schwarze As immer ganz undurchsichtig und selbst glänzend ist, so dafs der Unterschied gegenüber dem Silber, welches lieselben Eigenschaften besitzt, nicht sehr deutlich ist. Dennoch ist der Unterschied makroskopisch deutlich genug. Zieht man in Betracht, dafs der schwarze Arsenspiegel selbst nur aus ganz dünnen Häutchen besteht, (wie man schon sehen kann, wenn man es mit Wasser kocht; es schwimmen dann die zarten Flitterchen in der Flüssigkeit herum), so ist der Unterschied zwischen der unmittelbaren Reduktion der braunen Flecke auf Porzellan und die viel später (oft nach einer Stunde) stattfindende Bildung des Silberspiegels an der Stelle des schwarzen As-Spiegels in der Röhre Beweis genug, dafs man es hier mit zwei chemisch verschiedenen Substanzen zu thun hat.

Wenn man lange genug wartet, so wird schliefslich das ganze Sublimat in der Röhre in Silber umgewandelt.

tionsrohre sich am dichtesten bei der erhitzten Probe bildende Sublimat), und b) das labilere, wahrscheinlich reguläre, spezifisch leichtere, leichter flüchtige, schwarze Arsen (das am weitesten von der erhitzten Probe gebildete Sublimat, der eigentliche „Arsenspiegel"). — Die beiden Arsenmodifikationen entsprechen vollkommen den beiden Modifikationen des Phosphors: das schwarze, wahrscheinlich reguläre As dem gelben, regulären P; das silberweifse, hexagonale As dem roten, wahrscheinlich hexagonalen P. — Vielleicht giebt es noch eine dritte, wahrscheinlich monokline Arsenmodifikation (den Arsenolamprit).

4. Arsen ist in jeder Modifikation sogar in feinster Zerteilung stets undurchsichtig; alle Angaben von gelbem Arsen (Bettendorff) und braunen durchsichtigen Arsen beruhen wahrscheinlich auf Beobachtungen von Verbindungen des Arsens (entweder mit Sauerstoff, oder mit Wasserstoff).

5. Die braunen durchscheinenden Flecke auf Porzellan oder in der Sublimationsröhre des Marshschen Apparates bestehen nicht, wie bis jetzt angenommen wurde, aus dünnen Schichten des schwarzen Arsens, sondern aus dem braunen, festen Arsenwasserstoff AsH, welcher hier durch Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffes AsH_3 durch die Hitze entstanden ist.

6. Bei der Sublimation des Arsens in einem wirklich indifferenten Gase, wie z. B. Kohlensäure, entstehen nur die beiden undurchsichtigen Arsenmodifikationen (schwarzes und silberglänzendes As). Sobald jedoch Sauerstoff (Erhitzung bei teilweisem Zutritt der Luft) oder Wasserstoff (Sublimation in einem H-Strom) anwesend sind, entstehen braune, durchsichtige Produkte (As_2O, AsH).

7. Während das Arsen sogar in feinster Zerteilung unlöslich ist in allen Flüssigkeiten, lösen sich die braunen AsH-Flecken auf Porzellan in einigen Flüssigkeiten, besonders deutlich in Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe (z. B. kochendem Xylol), jedoch auch in warmen Jodmethylen und in heifser konzentrierter Kalilauge.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1893.

mit einigen Metallsalzen zersetzt zu werden scheint und statt einer dunkleren, eine hellere Farbe annimmt, selbst wenn freie Säure anwesend ist. Dieser Umstand verringert naturgemäfs seine Verwendbarkeit.

Weiterhin wurde folgende Methode zum Nachweis freier Schwefelsäure neben gebundener angegeben: Die Lösung wird auf 100° erwärmt und dann bei Gegenwart einer geringen Menge einer organischen Substanz, die bei Anwesenheit freier Schwefelsäure sich schwärzt, zur Trockene verdampft. Für unsere Zwecke, die Natur einer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur festzustellen, war eine solche Methode ganz wertlos.

Jedoch gelang es, mit Hülfe einer neuen Reaktion die Verhältnisse solcher Lösungen zu untersuchen und mit grofser Genauigkeit und Schärfe freie Schwefelsäure, selbst in Spuren, neben Sulfaten nachzuweisen.

Dieselbe beruhte auf folgenden Beobachtungen: Aus dem wohlbekannten, von Herapath entdeckten Sulfat von Jodchinin, welches das Licht polarisiert, kann man, ohne das Molekül zu spalten, mit Baryumkarbonat oder mit Barythydrat die ganze Schwefelsäure entfernen. Man verfährt dabei derartig, dafs man die Baryumverbindung in einem Becherglase mit ca. 70%igem Alkohol bedeckt und hierzu in kleinen Portionen den krystallisierten Herapathit bringt. In kaltem Alkohol dieser Konzentration löst sich derselbe an und für sich nur sehr wenig. Bei Gegenwart der Baryumverbindung jedoch geht er leicht und in grofsen Mengen in Lösung und ergiebt eine weingelb gefärbte Flüssigkeit. Läfst man diese Lauge freiwillig abdunsten, so resultiert ein bernsteinfarbiger Firnis, der nicht die geringste Krystallisation zeigt. Sobald man zu dieser Lösung auch nur die kleinste Spur von Schwefelsäure hinzusetzt, scheiden sich beim Eindampfen eine charakteristische blauschwarz gefärbte Haut und einzelne Krystalle von Jodchininsulfat ab. Zur Darstellung dieses Reagens wendet man am besten Baryumkarbonat an, da hierbei die Zersetzung gleichmäfsig sich vollzieht und man sicher kein überschüssiges Baryum in der Lösung behält. Baryumkarbonat zersetzt schwefelsaures Jodchinin unter langsamer Entwickelung von Kohlensäure; die Lösung scheint demnach eine freie Base zu enthalten.

Aus dieser Lösung wird sehr leicht durch freie Schwefelsäure, aber nicht durch gebundene, das Sulfat zurückgewonnen; und da der so gebildete Herapathit eine sehr gut charakterisierte Substanz

durch obige Formel ausgedrückten Konstitution ihr Molekül nach der Entfernung der Schwefelsäure unzersetzt erhalten könnte.

Die Anwendung des Reagens führte zu folgenden Ergebnissen.

1. Sulfate von der Form $R^{I}_{2}SO_4$ oder $R^{II}SO_4$.

Ich fand, dafs diese Salze sich in Wasser lösen und in unveränderter Gestalt in den Lösungen vorhanden sind, ohne Schwefelsäure abzuspalten, selbst in den Fällen, wo die Lösungen sauer auf Lackmus reagieren. Der Prüfung unterworfen wurden die Sulfate der Alkalien, die von Mg, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Mn, Tl; ferner die Sulfate von Morphin, Chinin, Strychnin und Brucin. Neben dieser Reihe findet sich eine einzige, sehr interessante Ausnahme.

Eine Lösung von Eisenoxydulsulfat enthält stets freie Säure, gleichgültig, wie oft der Körper umkrystallisiert und unter welchen Bedingungen er dargestellt wurde. Eine kleine Flasche wurde mit frisch destilliertem und gut ausgekochtem Wasser gefüllt und verschlossen hingestellt, bis das Wasser erkaltet war. Hierin wurde Eisenoxydulsulfat gelöst und eine hinlänglich grofse Menge Potasche hinzugefügt, um einen beträchtlichen Teil des Oxydes auszufällen. Selbst diese Lösung gab die Reaktion auf freie Schwefelsäure. Ebenso verhalten sich die Doppelsalze von Eisenoxydulsulfat mit Ammoniak und mit Magnesia; ihre Lösungen enthalten immer freie Säure, gleichgültig, wie oft sie umkrystallisiert oder durch Ausfällung mit Alkohol aus wässeriger Lösung gereinigt wurden. Dieses aufsergewöhnliche Verhalten ist vielleicht der grofsen Neigung der Eisenoxydulverbindungen, Sauerstoff zu absorbieren, zuzuschreiben, denn Sesquisulfate dissoziieren, wie alsbald gezeigt werden wird, in Lösung.

Abgesehen von dieser einen Ausnahme lösen sich die oben erwähnten Sulfate der Schwermetalle, ohne Zersetzung zu erleiden, in Wasser, wenn ihre Lösungen auch Lackmus röten. Die angeführten Alkaloide ergeben Sulfate, die nach wiederholter Reinigung ganz neutral auf Lackmus reagieren.

Um diese Verschiedenheiten zu erklären, mufs man sich daran erinnern, dafs alle diejenigen Salze Lackmus röten, in denen die Affinität der Säure dem Kali des Lackmus gegenüber nicht durch zwei entgegenwirkende Affinitäten im Gleichgewicht gehalten wird, nämlich durch die Affinität, welche die Basis des Salzes an die Säure und durch die, welche das Kali an das Lackmus bindet. Ist die Basis hinlänglich schwach, so gewinnt die Affinität ihrer Säure für das Kali das Übergewicht.

seine Salze reagieren neutral gegen Lackmus, nicht etwa, weil die Säuren mehr abgesättigt wären, sondern weil das Kali des Lackmus unfähig ist, die Säuren der Basis zu entziehen.

2. Sesquisulfate.

Schwefelsaures Chromoxyd: Das violette Salz wurde frei von dem grünen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Nitrat erhalten. Es wurde durch wiederholte Fällung mit Alkohol und Auswaschen von dem Überschufs an Säure befreit. Es war atlasglänzend und blafsviolett gefärbt. In seiner Lösung zeigte die Probe mit der Reagensflüssigkeit stets die Anwesenheit freier Schwefelsäure an.

Schwefelsaures Aluminium: Es wurde auf demselben Wege, wie das vorige Salz, von dem Überschufs an Säure befreit, und ergab dieselbe Reaktion.

Schwefelsaures Beryllium: Dieselbe Behandlung und gleiche Reaktion, wie bei den vorigen Körpern.

Schwefelsaures Eisenoxyd: Die gleiche Reaktion.

In allen Fällen war die Reaktion sehr scharf; sie beweist, dafs die Sesquisulfate als solche in Lösung nicht existieren, und dafs ein Teil ihrer Säure in Freiheit gesetzt wird.

3. Alaune.

Die Alaune zeigen, mit einer beachtenswerten Ausnahme, wie zu erwarten war, ähnliche Reaktionen, wie die Sesquisulfate.

Thonerdekalialaun dissoziiert stets in Lösung. Eine Probe, die durch Synthese aus reinem Aluminiumsulfat und Kalisulfat erhalten war, wurde zehnmal umkrystallisiert und die Krystalle gründlich ausgewaschen. Nach der letzten Umkrystallisation war die Reaktion auf freie Schwefelsäure noch ebenso deutlich, wie vorher.

Eisenammoniakalaun dissoziiert gleichfalls in Lösung.

Kaliumchromalaun: Dieser Alaun verhält sich wesentlich anders. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren, das natürlich bei niedriger Temperatur ausgeführt werden mufs, können die Krystalle, ohne zu dissoziieren, in Wasser gelöst werden. Die Reagenslösung beweist die Abwesenheit freier Schwefelsäure.

Dieser Körper ist also offenbar der einzige von den Alaunen, der als solcher in Lösung vorhanden ist.

Die Alaune bilden eine Reihe, innerhalb der die Eigenschaften je nach der Natur des in dem Körper enthaltenen Sesquisalzes

ın das neutrale Salz. Bei der vorliegenden Prüfung kann die Reaktion nur in alkoholischer Lösung ausgeführt werden, und man könnte sagen, daſs der Alkohol erst das feste Salz ausfällt und hm dann freie Säure entzieht. Dieser Einwurf ist begründet, doch äſst er sich wohl folgendermaſsen widerlegen: Wendet man so verdünnte und so wenig Schwefelsäure an, als ein sicherer Nachweis ıoch eben erlaubt, und setzt man dann einen groſsen Überschuſs von neutralem Natriumsulfat hinein, so tritt absolut keine Änderung n der Reaktion ein. Man kann daraus den begründeten Schluſs ziehen, daſs keine Verbindung eingetreten ist, weil man sonst anıehmen müſste, daſs Alkohol die ganze Säure, die sich mit festem ıeutralen Sulfat vereinigt, entziehen könnte, und das ist höchst ınwahrscheinlich. Das Gewicht der Thatsachen scheint demnach für lie vollständige Spaltung innerhalb der Lösung in neutrales Salz ınd freie Säure zu sprechen.

Entwässert man Herapathit durch längeres Stehen über Schwefeläure oder durch mehrstündiges Erhitzen auf 100°, so geht die Farbe les Körpers von grün in dunkelbraun über, und er verliert seinen Glanz. Er löst sich dann wenig in kochendem Alkohol und scheidet ich beim Erkalten daraus in schwärzlichen kleinen Partikeln ab, lie nur geringe Spuren von Krystallisation zeigen.

Bringt man die braune Substanz in einem Fläschchen mit getrocknetem Baryumkarbonat und absolutem Alkohol zusammen, so st kaum eine Spur einer Einwirkung zu bemerken. Die Flüssigkeit irbt sich kaum, selbst wenn sie erwärmt wird, und das Salz behält eine braune Farbe. Ein Zusatz von wenig Wasser bringt sofort ine Reaktion hervor. Die dunkelbraune Farbe geht in metallisches Grün über, und es tritt eine gleichmäſsige Lösung ein, je nachdem ie Schwefelsäure durch das Baryumkarbonat entfernt wird.

Wir haben hier den merkwürdigen Fall, daſs zwei in Wasser anz unlösliche Körper nur aufeinander reagieren, wenn Wasser anesend ist, daſs dann aber schleunige Umsetzung eintritt.

Es fragte sich naturgemäſs, ob es immer notwendig sei, erst en Herapathit darzustellen und dann zu zersetzen, oder ob man icht gleich eine Reagenslösung durch Einwirkung von Jod auf Chinin erhalten könnte. Eine Jodlösung bringt in Chininlösung ofort einen voluminösen gelben Niederschlag hervor, der sich, falls ie Lösungen nicht zu konzentriert sind, schnell wieder löst; die so

nter häufigem Umschütteln einige Tage in Berührung mit einer euen Portion von Baryumkarbonat. Man kann nicht, wie man lauben sollte, auf die Abwesenheit der letzten Spuren von Schwefelsäure prüfen, indem man die Lösung verdunsten läfst und auf Ierapathitkrystalle untersucht. Eine Lösung kann zu einem gelben 'irnis eintrocknen und doch Schwefelsäure enthalten, wie sich achweisen läfst, wenn man sie mit etwas Ammoniak eindampft, en Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure aufnimmt und einen 'ropfen Chlorbaryum zusetzt. Die folgende Reaktion ist jedoch viel infacher und deutlicher: Läfst man eine Lösung freiwillig verunsten, zu der man ein bis zwei Tropfen einer Oxalsäurelösung ugesetzt hat, so scheidet sich, falls die geringste Spur von Herapathit anwesend ist, dieselbe in charakteristischen Krystallen aus ls kleine schwarze Rosetten oder dünne, braun durchscheinende 'latten, die, übereinandergelegt, schwarz aussehen. Eine grofse Anahl Säuren hat die Eigenschaft, die Krystallisation zu fördern, z. B. ssigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure und selbst Arsensäure, während andererseits Salzsäure, Bromwasserstoff- und Salpetersäure nicht dazu befähigt sind.

Dies läfst sich folgendermafsen erklären: Jodchinin ist ein Kolloid und kann in grofsen Mengen die verhältnismäfsig geringe Menge von Herapathit an der Krystallisation hindern. Der Zusatz iner der erstgenannten Säuren führt offenbar die kolloidale Base n ein krystallinisches Salz über, das natürlich der Krystallisation es Herapathites nicht länger hinderlich ist.

Anwendung der Methode: Nachdem man sich versichert at, dafs die Reagenslösung vollständig frei von Herapathit ist, ringt man einige Tropfen der zur untersuchenden Lösung in eine 'orzellanschale, setzt etwas Alkohol und einige Tropfen der Reagenslösung hinzu. Hat man etwas mehr als eine Spur Schwefelsäure in Lösung, so entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag. Hat man veniger in Lösung, so erhält man zwar nicht sofort ein Resultat; loch sowie der Alkohol abdunstet, verbleibt eine Haut schwarzer Krystalle, die man unter der Lupe gut erkennen kann. Man kann so Spuren von 0.000015 g, ca. $^1/_{66}$ mg Schwefelsäure mit Sicherheit nachweisen, wenn man keinen zu grofsen Überschufs der Reagenslösung anwendet. Um so kleine Mengen nachweisen zu können, mufs man sich immerhin mit der Reaktion vertraut gemacht haben.

Mit gröfseren Mengen freier Schwefelsäure fällt der violettschwarze charakteristische Niederschlag aus. Arbeitet man mit

Die Doppelhalogenide von Arsen mit Cäsium und Rubidium und einige Verbindungen des Arsentrioxyds mit den Halogeniden von Cäsium, Rubidium und Kalium.

Von

H. L. Wheeler.[1]

Mit 6 Figuren im Text.

Bisher sind keine Verbindungen von Arsenhalogeniden mit Alkalihalogeniden bestimmt beschrieben. Nicklès[2] führt in seiner Arbeit über die Bromide und Jodide des Arsens, Antimons und Wismuts an, daſs diese Salze sich mit Alkali-Bromiden, bezw. -Jodiden verbinden, doch beim Arsen giebt er keine Analysen der von ihm erhaltenen Verbindungen an, und er beschreibt nicht die Methoden, die er zur Darstellung derselben benutzte. Er erwähnt sogar nicht, mit welchen Alkalihalogeniden er seine Versuche ausführte. Emmet,[3] Harms,[4] sowie Schiff und Sestini[5] haben Verbindungen von Arsentrioxyd mit Kaliumhalogeniden beschrieben, indes ist diese Körperklasse am eingehendsten von Rüdorff[6] studiert worden. Seine Resultate weisen auf die Existenz zweier Typen dieser Klasse von Verbindungen hin, von denen die erste 1 Mol. Alkalihalogenid auf 1 Mol. Arsentrioxyd enthält, während die andere diese Bestandteile im Verhältnis 1 : 2 besitzt. In der vorliegenden Untersuchung erhielt man die ganze Reihe der Cäsium- und Rubidium-Oxyhalogenide vom Typus 1 : 1, während die Bildung des Typus 1 : 2 nicht beobachtet wurde. Es zeigt sich offenbar eine Abstufung in der Beständigkeit von den Oxychloriden bis zu den Oxyjodiden, indem die Beständigkeit mit dem steigenden Atomgewicht der Halogene wächst. Versuche, Doppelhalogenide des fünfwertigen Arsens darzustellen, waren erfolglos.

---

[1] Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von Hermann Moraht.

[2] *Compt. rend.* **48**, 839; *Journ. Pharm.* [3], **41**, 142; *Rép. Chim. pure* **1**, 366.

[3] *Amer. J. science* (*Sill.*) [1] **18**, 58. — [4] *Ann. Pharm. Chim.* **91**, 371.

[5] *Ann. Pharm. Chim.* **228**, 72.

[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2668; **21**, 3053.

dünnten Säuren. Die Oxyverbindungen sind schwer in verdünnten Säuren löslich, starke Säuren verwandeln die Cäsium- und Rubidium-Verbindungen in die Doppelhalogenide.

Analytische Methode.

Die Salze wurden an der Pumpe filtriert und ohne Verzug sorgfältig von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier befreit. Dann trocknete man sie an der Luft; in keinem Falle benutzte man Wasser zum Waschen derselben. Zur Arsenbestimmung wurde das Salz in der Kälte in Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.1 gelöst und etwa eine Stunde lang durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet; dann fügte man etwas Alkohol hinzu und erwärmte das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbade, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen und die Abscheidung der letzten Spuren von Arsentrisulfid zu bewirken. Das Arsensulfid wurde auf einem Gooch-Filter gesammelt, nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 100° getrocknet und gewogen. Zum Filtrat fügte man Schwefelsäure und bestimmte das Alkalimetall als normales Sulfat durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes in einem Strom mit Ammoniak beladener Luft. Die Halogene wurden in einer besonderen Portion in der gewöhnlichen Weise als Silberhalogenide bestimmt.

Die Doppelhalogenide.

Cäsium- und Rubidium-Arsenochloride: $3CsCl.2AsCl_3$ und $3RbCl.2AsCl_3$.

Dieselben besitzen eine blafsgelbe Farbe wie die entsprechenden Antimon- und Wismut-Doppelchloride. Das Cäsiumsalz wurde durch Auflösen von 250 g CsCl in verdünnter Salzsäure erhalten; dann fügte man 2 g As_2O_3 in verdünnter HCl hinzu. Dasselbe brachte einen Niederschlag hervor, der sich auf Zusatz von etwa 2 l heifser Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 auflöste. Beim Erkalten schieden sich lichtgelbe Krystalle aus; ein Teil derselben wurde aus starker salzsaurer Lösung von $AsCl_3$ umkrystallisiert. Das Rubidiumsalz wurde in derselben Weise dargestellt, aufser dafs weit stärkere Lösungen erforderlich waren. Gesättigte Lösungen von Rubidium- und Arsenchlorid in 20%iger Salzsäure erzeugen beim Mischen keinen Niederschlag, doch auf Zusatz von konzentrierter HCl scheiden sich glänzende Flitter des Doppelsalzes ab. Die Analyse dieser Produkte ergab:

sungen unter Kochen mit Krystallen von AsJ_3 sättigte. Wenn die dwasserstoffsäure nicht farblos war, so war das beim Cäsiumsalz ıaltene Produkt im allgemeinen unrein, indem es mit CsJ_3 gemengt .r.[1]

Eine gut krystallisierte Probe des Cäsiumdoppelsalzes wurde rch Darstellung des Salzes bei Gegenwart beträchtlicher Alkohol-ıngen erhalten. Die Analyse dieser Verbindungen ergab:

Gefunden:	Berechnet für $3 CsJ.2 AsJ_3$:		Gefunden:		Berechnet für $3 RbJ.2 AsJ_3$:
24.38	23.58	Rb	16.86		16.55
8.92	8.87	As	9.96	10.60	9.68
67.23	67.55	J	73.65		73.77

Man machte den Versuch, Kalium-Arsenochlorid durch Mischen n Lösungen von Chlorkalium und arseniger Säure darzustellen, ıbei man gesättigte Lösungen dieser Körper in konzentrierter HCl diesem Zwecke anwandte. Es bildete sich dabei kein Nieder-hlag, und beim Einengen der Lösung schied sich Chlorkalium ab. ıgt man wässerige Chlorkaliumlösungen zu Lösungen von Arsen-oxyd in konzentrierter HCl, so erhält man Niederschläge, die uptsächlich aus As_2O_3 bestehen. Analoge Versuche mit Brom-lium und Arsenobromid ergaben ähnliche Resultate, und wenn ın in derselben Weise mit KJ- und AsJ_3-Lösungen in konzentrierter I operierte, so erhielt man nichts, als Krystalle von AsJ_3 oder mischte Ausbeuten von AsJ_3 und KJ. Ähnliche negative Resultate ısichtlich der Bildung von Doppelhalogeniden von Ammon und sen hat WALLACE[2] erhalten.

Verbindungen von Arsentrioxyd mit Alkalihalogeniden, $Cl.As_2O_3$ und $RbCl.As_2O_3$.

Sättigte man eine heifs gesättigte wässerige Lösung von 25 g ılorcäsium mit $3 CsCl.2 AsCl_3$, so bildete sich beim Erkalten ein .n verteilter weifser Niederschlag (Analyse 1). Beim Lösen von 6.5 g s Doppelhalogenids in 800 ccm einer kalt gesättigten Lösung von $_2O_3$ in HCl vom spez. Gew. 1.1 durch Erhitzen erhielt man einen nlichen Niederschlag (Analyse 2). Produkte von intermediärer ısammensetzung erhielt man durch Umkrystallisieren des Doppel-logenids aus Wasser (Analyse 3), aus 10%oiger HCl (Analyse 4) .d aus 15%oiger HCl (Analyse 5).

[1] *Amer J. science (Sill.)* [3], **48**, 17.
[2] *Phil. Mag.* [4], **16**, 358; [4], **17**, 122, 261.

Es mufs hervorgehoben werden, dafs das durch Umkrystallisieren von $3RbBr.2AsBr_3$ aus Wasser erhaltene Produkt unrein ist, während die auf dieselbe Weise dargestellte Cäsiumverbindung der Formel entspricht. Es ist dies eine Illustration für die gröfsere Neigung der Cäsiumhalogenide zur Bildung von Doppelsalzen, als der Rubidiumhalogenide. Diese beiden Verbindungen sind weifs, doch wird die Rubidiumverbindung beim Trocknen etwas gelb. Unter dem Mikroskop sah man bei der Cäsiumverbindung, bei der die Lösung langsam erkaltet war, sechsseitige Plättchen; ferner beobachtete man hexagonale Krystalle mit kurzsäuligem rhomboedrischen Habitus; sie waren einaxig mit schwacher negativer Doppelbrechung. Die Rubidiumverbindung wurde ebenfalls in hexagonalen Krystallen erhalten, die rhomboedrische Symmetrie und schwache negative Doppelbrechung zeigten.

$CsJ.As_2O_3$, $RbJ.As_2O_3$ und $KJ.As_2O_3$. — Die Bildung dieser Verbindungen wurde beobachtet, wenn verdünnte jodwasserstoffsaure Lösungen der Alkalijodide mit verdünnten sauren Lösungen von AsJ_3 vermischt wurden. Mischte man die Lösungen in der Hitze, so schieden sich diese Doppelsalze beim Erkalten in Form krystallinischer gelber Krusten am Boden und an den Wänden des Gefäfses ab. Diese Krystalle sind im allgemeinen etwas gröfser, als die der Verbindungen von As_2O_3 mit den Chloriden und Bromiden. Unter dem Mikroskop zeigten sie die Form sechsseitiger Plättchen; dieselben zeigen eine starke negative Doppelbrechung. Die Kaliumverbindung erschien ebenfalls in Form sechsseitiger Plättchen; dieselben blieben beim Drehen zwischen gekreuzten Nikols dunkel. Sie waren zu klein, um eine Axenfigur zu liefern; die gröfsten Plättchen überschritten nicht einen Durchmesser von 0.01 mm; wahrscheinlich sind sie hexagonal. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $CsJ.As_2O_3$:
Cs	29.31	29.04
As	32.01	32.75
J	28.94	27.73
O	(9.74)	10.48
		Berechnet für $RbJ.As_2O_3$:
Rb	20.35	20.83
As	36.78	36.54
J	31.94	30.93
O	(10.93)	11.70
		Berechnet für $KJ.As_2O_3$:
K	10.75	10.74
As	42.85	41.20
J	34.13	34.88
O	(12.27)	13.18

		Gemessen:	Berechnet:
m ∧ *c*	$10\bar{1}0$ ∧ 0001	90°	90°
c ∧ *r*	0001 ∧ $10\bar{1}1$	*54° 24′	—
r ∧ *m*	$10\bar{1}1$ ∧ $10\bar{1}0$	35° 39′	35° 36′
m ∧ *z*	$10\bar{1}0$ ∧ $01\bar{1}1$	66° 3′	66° 1′
r ∧ *z*	$10\bar{1}1$ ∧ $01\bar{1}1$	47° 53′	47° 58′

Eine ziemlich geringe Spaltbarkeit nach dem Prisma ist vorhanden, und dazu parallele Plättchen zeigen parallele Auslöschung.

$3RbCl.2AsCl_3$. Dieses Salz wurde in Krystallen bis zu einem Durchmesser von etwa 5 mm hinauf dargestellt; die beobachteten Formen sind *c*, *m*, *r* und *z*. Die Flächen *r* und *z* waren selten vorhanden, doch, wenn sie auftraten, konnte man nicht sehen, ob sie rhomboedrische Symmetrie zeigten oder nicht. Einander durchwachsende Zwillinge sind häufig, wobei die Zwillingsebene das Rhomboeder $0\bar{1}11$ ist (Fig. 2).

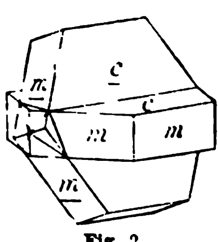


Fig. 2.

		Gemessen:	Berechnet:
c ∧ *c* (Zwilling)	0001 ∧ 0001	*71° 3′	—
c ∧ *c*	0001 ∧ $10\bar{1}1$	54° 21′	54° 28½′
m ∧ *r*	$10\bar{1}0$ ∧ $10\bar{1}1$	35° 39′	35° 31½′

Bei der Untersuchung dieses Salzes in konvergentem polarisierten Licht sieht man ein einaxiges Kreuz, dessen Arme nicht schwarz sind, sondern ein tiefes und glänzendes Blau besitzen, während der Charakter negativ ist. Bei Untersuchung in monochromatischem roten Licht sind die Krystalle nahezu isotrop, wobei die Doppelbrechung äufserst schwach und wahrscheinlich negativ ist. In blauem Licht indes sieht man ein deutliches Kreuz, begleitet von axialen Ringen. Dieser Unterschied zwischen Rot und Blau erklärt das gefärbte Kreuz, das man im weifsen Licht sieht. Zur Axe *c* parallele Schnitte zeigen das tiefe eigentümliche Blau, das für einaxige Körper mit den oben erwähnten optischen Eigenschaften charakteristisch ist.

$3CsBr.2AsBr_3$. Dieses Salz wurde in Krystallen bis zu 1½ mm Durchmesser hinauf dargestellt; die beobachteten Formen sind *c*, *m*, *r* und *z*. Es ist das einzige Salz der Reihe, das einen rhomboedrischen Habitus besitzt, und da der Winkel des Rhomboeders nahezu 90° ist, so sehen die Krystalle wie Würfel aus. Figur 3 zeigt eine ideale Kombination von *r* mit *m*, *z* nnd *c*; diese Form wurde nicht beobachtet, da

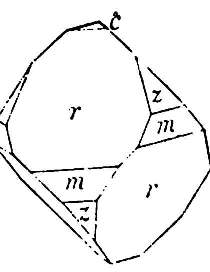


Fig. 3.

Dieses Salz besitzt keine optischen Anomalien; Pleochroismus liefs sich nicht beobachten.

$3RbJ.2AsJ_3$. — Dieses Salz wurde in sehr kleinen Krystallen von nicht über 1 mm Länge dargestellt; die beobachteten Formen waren *c*, *m* und *p*. Der Habitus ist ähnlich Figur 6, doch sind die Mittelkanten gewöhnlich durch die Flächen des Prismas *m* ersetzt oder durch horizontale Furchung abgerundet.

		Gemessen:	Berechnet:
$p \frown p$	$20\bar{2}1 \frown 02\bar{2}1$	*56° 21′	—
$c \frown p$	$0001 \frown 20\bar{2}1$	70° 47′	70°
$p \frown m$	$20\bar{2}1 \frown 10\bar{1}0$	19° 12′	20° 56′

Optisch zeigt dieses Salz Anomalien. Basale Spaltplättchen sind zwischen gekreuzten Nicols nicht dunkel, sondern hell, und bleiben es beim Drehen. Im konvergenten Lichte sieht man den Ort einer optischen Axe im Centrum des Feldes, zusammenfallend mit der Vertikalaxe $\dot{c}$. Die dieser Axe zunächst liegende Bisektrix ist die der geringsten Elasticität c. Das Salz ist indes nicht eigentlich zweiaxig, da die Ebene der optischen Axen bisweilen parallel, bisweilen senkrecht zur Prismenkante steht. Aufserdem wechselt diese Richtung häufig in demselben Plättchen von Stelle zu Stelle, und bisweilen sieht man keinen Balken, sondern einen schwarzen Fleck, umgeben von Ringen, im Centrum des Feldes. Ein solches Verhalten läfst sich durch die Annahme erklären, dafs sich die Krystalle in einem Zustande innerer Spannung befinden. Dem Prisma parallele Schnitte bleiben bisweilen zwischen gekreuzten Nikols hell, bisweilen werden sie bei wechselnden Winkeln dunkel und zeigen einen geringen Pleochroismus, wobei die Absorption $\varepsilon > \omega$ und die Farbe ein tiefes Orangerot ist.

Zum Schlusse möchte der Verfasser Herrn Prof. H. L. Wells für wertvolle Ratschläge, die vorliegende Untersuchung betreffend, seinen Dank aussprechen, und ebenso Herrn Prof. S. L. Penfield, unter dessen Leitung die Krystallographie dieser Salze untersucht wurde. Ferner ist der Verfasser Herrn L. V. Pirsson für seine Unterstützung bei der optischen Beschreibung dieser Salze verpflichtet.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., März 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1893.

Trotzdem erschien es mir wünschenswert, das Atomgewicht des Kobalts noch auf anderem als dem beschriebenen Wege zu bestimmen, und ich habe deshalb auf das S. 20 der gedachten Abhandlung beschriebene Verfahren der Umsetzung von elektrolytisch gefälltem Kobalt mit neutralem schwefelsauren Silber zurückgegriffen, nur mit der Abänderung, dafs ich die Anwendung von Alkali abgebenden Glasgefäfsen ausschlofs und alle Operationen in einer Platinschale vornahm. Das Kobalt wurde auf die Innenwand dieser zu nur etwa zwei Dritteilen mit der ammoniakalischen Lösung gefüllten Schale elektrolytisch niedergeschlagen, sein Gewicht bestimmt und sodann die anderthalbfache Menge der berechneten an absolut reinem, neutralem schwefelsauren Silber dazugebracht. Nach erfolgtem Wasserzusatz begann sofort die Ausscheidung feinkrystallinischen, grauen Silbers. Man liefs die Einwirkung unter häufigem Umrühren mit einem Platinstabe einen Tag lang in der Kälte andauern und setzte sie sodann einen zweiten Tag hindurch unter Erwärmen fort, worauf sie nach den früheren Erfahrungen als beendet angesehen werden durfte. Da das ausgeschiedene Silber nicht an der Platinschale haftete, sondern sich als zarter Niederschlag auf deren Boden abgesetzt hatte, so wurde die darüberstehende Kobaltlösung durch ein Filter abgegossen und der Metallschlamm so oft unter Dekantieren mit heifsem Wasser behandelt, bis das Filtrat keine Silberreaktion mehr gab. Hierauf liefs man zu gröfserer Sicherheit noch eine Behandlung mit verdünntem Ammoniak folgen, bei welcher jedoch weder Silber noch Kobalt in Lösung ging. Zuletzt wurde der Silberniederschlag auf das Filter gebracht und nach dem Trocknen und Glühen gewogen.

So lieferten bei zwei Bestimmungen:

1. 0.2549 g Kobalt 0.9187 g Silber, demnach (wenn Ag = 107.66) Co = 59.7421,
2. 0.4069 g Kobalt 1.4691 g Silber, demnach Co = 59.6377.

Um sich von der Reinheit des Silbers zu überzeugen, wurde dieses in Salpetersäure gelöst, sodann durch Salzsäurezusatz als Chlorsilber zur Ausfällung gebracht, dieses erst mit salpetersäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne verdampft und das Abdampfen nach Zugabe von etwas Salzsäure wiederholt. Es verblieb ein geringfügiger Rückstand, dessen grünliche Färbung auf das Vorhandensein von etwas Kobalt hindeutete. Derselbe wurde in wenigen Tropfen Wasser aufgenommen, die Lösung in ein Probierglas filtriert und darin auf 10 ccm verdünnt, worauf man sie mit wenigen Tropfen Ammoniak und Schwefel-

Zur Geschichte der komplexen Säuren.

Von

F. KEHRMANN.

Um weiteren, ebenso zeitraubenden, wie unfruchtbaren und daher überflüssigen Erörterungen und Herrn FRIEDHEIMS irrtümlichen Angriffen[1] zu entgehen, mag der Passus aus Herrn SPRENGERS[2] Arbeit hier Platz finden, aus dem hervorgehen soll, dafs dieser Forscher die von mir veröffentlichte Theorie über die Struktur komplexer Säuren[3] bereits früher ausgesprochen habe.

SPRENGER sagt l. c. Seite 431 unten:

„Die Säure $P_2O_5 . 24WO_3 + 61H_2O$ kann man sich ungefähr konstituiert denken, wie folgende Formel andeutet:

$$O = P \equiv (OWO_2 - O - WO_2 - OWO_2 - O - WO_2\ OH)_3.$$“

Ich meine, es unterliegt keinem Zweifel, dafs SPRENGER, dessen Arbeit zu den besten zu zählen ist, welche über die Duodeciphosphorwolframsäure handeln, nicht daran gedacht hat, eine Theorie über die Konstitution komplexer Verbindungen aufzustellen, geschweige denn zu begründen.

Er hat einzig und allein für die von ihm untersuchte Säure eine bestimmte Formel als denkbar und möglich hingestellt, bei deren Konzeption ihm, das mag zugegeben werden, ähnliche Vorstellungen vorgeschwebt haben mögen, wie ich sie nachher in bestimmter und allgemeiner Form ausgesprochen habe.[4]

---

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 250; **4**, 280. — [2] *Journ. pr. Chem.* **2**, 22, 418.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1811.

[4] Es ist nicht zu leugnen, dafs die von Herrn SPRENGER für seine Säure aufgestellte Formel mir den Anstofs zur Aufstellung meiner Theorie hätte geben können, wenn ich diese Arbeit damals überhaupt gekannt hätte. Meine Nichtbekanntschaft mit derselben ist natürlich der Grund, dafs ich vor 6 Jahren SPRENGER nicht zitiert habe, was mir jetzt von Herrn FRIEDHEIM so arg verübelt wird. Meine Theorie über komplexe Säuren habe ich veröffentlicht als Student der Baseler Universität, dem man es, glaube ich, nicht so sehr übel nehmen darf, wenn er die publizistischen Gewohnheiten nicht so gut kennt, wie ein älterer Chemiker.

Es zeigt sich zweitens, dafs SPRENGER für die Phosphormolybdänsäure DEBRAYS überhaupt gar keine Formel vorgeschlagen hat, so dafs ich in der That nicht verstehe, warum Herr FRIEDHEIM mit meinem ganz unanfechtbaren Hinweis, dafs ich etwa 5 Jahre vor ihm die kürzlich von ihm befürwortete Formel für die genannte Verbindung vorgeschlagen habe, nicht zufrieden ist.[1]

Ich bin, wenn auch mit innerem Widerstreben, bereits heute nochmals auf Herrn FRIEDHEIMS auffällige[2] Bemerkungen zurückgekommen, weil ich infolge sonstiger Inanspruchnahme voraussichtlich nicht sehr bald in die Lage komme, Versuche über komplexe Verbindungen zu veröffentlichen.

Aachen, im Juli 1893. Anorg. Laborator. der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1893.

[1] Was übrigens, nebenbei gesagt, die von mir bisher absichtlich nicht berührte Prioritätsfrage betrifft, so habe ich die von Herrn FRIEDHEIM ins Feld geführten Vorgänger in der Aufstellung der von mir vorgeschlagenen Formel der DEBRAYschen Phosphormolybdänsäure, auf die es mir in erster Linie ankam, bisher nirgends entdecken können. Die nochmals wiederholte, überraschende Insinuation, dafs die Aufstellung meiner Theorie (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1811) und der spätere einfache Hinweis auf dieselbe (*diese Zeitschr.* **3**, 76) gleichbedeutend sei mit der mir früher in den Mund gelegten wiederholten Betonung, „ich sei der erste gewesen, der derartige (sic) Formeln vorgeschlagen habe", mufs ich auf das allerentschiedenste zurückweisen. Ich kann die Berechtigung einer Polemik nicht anerkennen, welche sich nicht an die wirklichen Äufserungen des Gegners hält. Im übrigen ist durch Vorstehendes die Angelegenheit für mich erledigt.

Herr C. FRIEDHEIM, welcher obigen Druckbogen behufs Zusammenstellung des Registers für den vierten Band zugesendet erhielt, teilt soeben mit, dafs auch er auf eine weitere Erörterung der Angelegenheit verzichtet. Er ersucht die Redaktion, dieses mitzuteilen, und überläfst die Beurteilung der Sachlage auf Grund der gemachten Publikationen den Fachgenossen. Für den beiderseitigen, endgültigen Abschlufs obiger Diskussion ist die Redaktion Herrn C. FRIEDHEIM, wie Herrn F. KEHRMANN zu Dank verpflichtet, da die Zeitschrift nur an Abhandlungen sachlichen Inhaltes Interesse hat.

Die Redaktion.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über die Anwendung des Prinzips der Konstanz der Elektrizitäten (Drucke, Spannungen) als Zeichen der Individualität der chemischen Verbindungen, von W. Kurilow. (*Prot. d. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 106—107.)

Verfasser sättigte Ammoniumnitrat (100 Teile), so daſs 69 Teile NH_3 absorbiert wurden, und beobachtete die bei dem Verlust des Ammoniaks ausgeübten Drucke. Aus seinen diesbezüglichen Versuchen zieht er die folgenden Schlüsse: 1. Die bei der Absorption des Ammoniaks durch Ammoniumnitrat entstehende Dowerssche Flüssigkeit stellt eine Lösung vor und nicht eine Verbindung nach festen Verhältnissen. 2. Die Konstanz des Druckes des entweichenden Ammoniaks entspricht einem solchen Zustande des Systems, bei welchem dasselbe eine Flüssigkeit und einen festen Körper vorstellt. 3. Die dem Molekularzustande $2NH_4NO_3 . 3NH_3$ entsprechende Ammoniakmenge entspricht annähernd der Zusammensetzung der gesättigten Lösung des $NH_4\,NO_3$ in Ammoniak bei 0° und 4. Die Löslichkeit des Ammoniumnitrats in Ammoniak wächst mit steigender Temperatur. *Brauner.*

Zur Stöchiometrie der Lösungen, von G. Jäger. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 483—497.)

Gestützt auf den Kreisprozeſs von Van't-Hoff, gelangt Verfasser für die Konstanten einer Lösung zu folgenden Gleichungen: $k = \frac{Mr}{4T}$ und $k = k_0 \frac{1 - \epsilon t}{1 + \gamma t}$ r bedeutet die Verdampfungswärme des Lösungsmittels, ϵ ist der Temperaturkoeffizient der Kapillaritätskonstanten, γ der Ausdehnungskoeffizient der Gase, M das Molekulargewicht des Dampfes. So berechnet sich aus der Dampfspannung einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temparaturen nach der Gleichung: $p = Ce - k_0 \frac{1 - \epsilon t}{1 + \gamma t}$; p der Dampfdruck, C und k_0 Konstanten. Weiter stellt Verfasser zwischen der spezifischen Wärme einer Lösung γ und der Konzentration, ausgedrückt durch die Anzahl n der Grammmoleküle in der Volumeinheit, die Beziehung auf: $\gamma = \frac{n}{n'} \gamma' + \frac{n' - n}{n} (c - Ap_0 \, V\alpha)$. γ' bedeutet die spezifische Wärme für n' Grammmoleküle, p_0 osmotischen Druck bei 0°, α Spannungskoeffizient der Gase, C spezifische Wärme des Lösungsmittels. *Hofmann.*

Über Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen, von John Shields. (*Phil. Mag.* [5] **35**, 365—388.)

Eine eingehende Untersuchung führte Shields zu folgenden Resultaten: 1. Die Schnelligkeit, mit welcher Salzlösungen Äthylacetat verseifen, läſst sich zur Bestimmung des Grades verwenden, bis zu welchem die Hydrolyse in wässerigen Lösungen von Salzen starker Basen mit schwachen Säuren stattgefunden hat. — 2. Der Grad der Hydrolyse wurde in Lösungen folgender Salze ge-

dampfes durch die Beziehung $\frac{Cp}{C_v} = \frac{5}{3}$ (Cp spez. Wärme bei konstantem Druck und C_v bei konstantem Volum) nicht bewiesen sei, für unrichtig. *Hofmann.*

Die Bestimmung des kritischen Volums, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 661—664.)

Über die Binnendrucke in Lösungen, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. physik. Chem.* **11**, 676—692.) *Hofmann.*

Bemerkung über die Verdampfungswärme flüssiger Salzsäure, von K. TSURUTA. (*Phil. Mag.* [5] **35**, 435—438.)

Die Verdampfungswärme flüssiger Salzsäure wächst von 4° bis etwa 14°, erreicht hier ihren Maximalwert, sinkt dann in regulärer Weise und nimmt von etwa 45° aufwärts schnell ab, bis das Gas seinen kritischen Punkt (51°,25) erreicht, bei dem die Verdampfungswärme verschwindet. *Moraht.*

Die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente und Verbindungen, von H. FRITZ. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 743—833.) *Hofmann.*

Anorganische Chemie.

Über den Vortrag der anorganischen Chemie nach dem natürlichen System der Elemente, von LOTHAR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1230—1250.)

Der interessante Vortrag schildert die Disposition, wie sie LOTHAR MEYER für Vorlesungen über unorganische Chemie zweckmäfsig erscheint. Der Gegenstand kann naturgemäfs in ein Referat nicht zusammengedrängt werden. *Krüfs.*

Wasser als Katalyt, von R. E. HUGHES. (*Phil. Mag.* [5] **35**, 531—534.)

Die gänzliche Abwesenheit von Wasser verhindert das Eintreten vieler Reaktionen: KJ, $AgNO_3$ und $PtCl_4$ werden durch Licht nicht reduziert. Trockenes $AgNO_3$ und HCl wirken nur wenig aufeinander ein (1.0—1.7% der Theorie); ähnlich verhalten sich trockenes MnO_2 und HCl. Eine Lösung von $AgNO_3$ in trockenem Äther oder Benzin wird kaum durch HCl gefällt, auch eine alkoholische Lösung nur teilweise. Eine alkoholische Sublimatlösung giebt mit trockenem H_2S nur ein Quecksilberdoppel-Chlorid und -Sulfid. Auch trockenes HCl-Gas und NH_3 scheinen sich nicht zu verbinden. *Moraht.*

Über die Volumenzusammensetzung des Wassers, von A. SCOTT. (*Chem. News* **67** [1893], 243—244.)

Verfasser findet bei Fortsetzung einiger schon 1887 veröffentlichter Versuche bei der Synthese von Wasser, dafs auf ein Volumen Sauerstoff 2.00235 ± 0.00007 Volumen Wasserstoff kommen (Mittel aus 36 Versuchen). Der zu der Synthese verwendete Wasserstoff wurde gewonnen: 1. durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure, 2. durch Elektrolyse von verdünnter Salzsäure, 3. durch Einwirkung von Wasserstoff auf Natrium, 4. aus Palladiumwasserstoff, — und der Sauerstoff: 1. aus reinem Kaliumchlorat, 2. aus Quecksilberoxyd, 3. aus Silberoxyd. — Der reinste Wasserstoff wurde aus Palladiumwasserstoff, der reinste Sauerstoff aus Silberoxyd erhalten. Aus diesen Versuchen folgt für Sauerstoff ein Atomgewicht von 15.862. *Rosenheim.*

Über die Verschiebung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers durch Druck, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* **116**, 946—952.) *Rich. Jos. Meyer.*

Bemerkung über den Einflufs des Ersatzes von Sauerstoff durch Schwefel auf die Siede- und Schmelzpunkte der Verbindungen, von Fräulein A. G. Earp. (*Phil. Mag.* [5] **35**, 458—462.)

Es gilt die allgemeine Regel: Der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel in einer Verbindung erhöht stets den Siedepunkt aufser in den Fällen, in denen der Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt ist, wobei die entgegengesetzte Wirkung eintritt. In Bezug auf die Schmelzpunkte gilt die gleiche Regel, wenn auch nicht ausnahmslos. *Moraht.*

Über das flüssige Chlor, von J. Fribourg. (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 351—353.)

Beschreibung der Darstellungsweise und der Eigenschaften des flüssigen Chlors. *Rosenheim.*

Über Dichte und Molekularvolumen des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure, von A. Leduc. (*Compt. rend.* **116**, 968—970.)

Die Dichte des Chlors wurde zu 2.4865, die des Chlorwasserstoffs zu 1.2696 gefunden, während die bisherigen Angaben beziehungsweise zwischen 2.44 bis 2.45 und 1.278 bis 1.247 schwanken. Die Molekularvolumina, auf Sauerstoff bezogen, sind demnach für das Chlor = 0.9854, für die Chlorwasserstoffsäure = 0.9923 zu setzen. Die vom Verfasser bisher ausgeführten Dichtigkeitsbestimmungen bestätigen das Gesetz, dafs von mehreren Gasen dasjenige das kleinste Volumen hat, welches seinem kritischen Punkt am nächsten steht. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die zwei Modifikationen des Chlorjods, von S. Takator. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 8 und *dasselbe Journal* **25**, 97—101.)

Stortenbergs β-Modifikation des JCl (Schmp. 13.9°) bildet sich nur bei völliger Abwesenheit des JCl_3. Die β-Modifikation, welche sonst leicht in die beständigere α-Modifikation übergeht (Schmp. 27.2°), läfst sich in einem zugeschmolzenen Gefäfse beliebig lange aufbewahren und geht nur beim Abkühlen auf — 20° in die α-Modifikation über. Das α-JCl krystallisiert in Prismen, das β-JCl in Tafeln. Die Umwandlungswärme der β- in die α-Modifikation beträgt 0.273 Cal. für das Molekül. Dem Übergange des flüssigen α-JCl in festes entspricht + 2.319 Cal., und der analoge Wert für das β-JCl ist nahezu gleich, nämlich 2.32 Cal. Es existiert demnach nur e i n flüssiges JCl, mit dem spez. Gew. 3.2856 (bei 16°) und 3.2402 (bei 34°). *Brauner.*

Azoimid aus Hydrazinhydrat und salpetriger Säure, von Th. Curtius. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1263.)

Eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure läfst sich zu Vorlesungszwecken leicht darstellen, wenn man die Reaktionsprodukte von Arsenik und Salpetersäure so lange in verdünnte wässerige Hydrazinhydratlösung einleitet, bis anhaltende Gasentwickelung beginnt; noch empfehlenswerter ist es, nach Kondensation der roten Dämpfe auf Eisstückchen die blaue Flüssigkeit in die verdünnte Hydrazinhydratlösung einzutragen. *Moraht.*

Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure, von C. Paal. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1026—1028.)

Bei Einwirkung von Silbernitrit auf salzsaures Hydroxylamin bei 0° entsteht zunächst salpetrigsaures Hydroxylamin, später untersalpetrige Säure, die sich durch $AgNO_3$ fällen läfst:

$$AgNO_2 + NH_2OH.HCl = AgCl + NH_2OH.NOOH = HO.N:N.OH + H_2O;$$

doch ist die Ausbeute sehr gering. Dieselbe wird gesteigert bei Anwendung überschüssigen (1/3 mehr als berechnet) Silbernitrits: Die Flüssigkeit wird vom

Niederschlage abgegossen, stehen gelassen, bis eine Probe beim Neutralisieren mit NH_3 einen gelben Niederschlag giebt, und mit $AgNO_3$ und verdünntem NH_3 versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht; der Niederschlag wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, in HNO_3 kalt gelöst, filtriert und mit NH_3 neutralisiert. Der so erhaltene reine gelbe Niederschlag ist ein unlösliches Doppelsalz von Silbernitrit und Hyponitrit $Ag_2N_2O_2.2AgNO_2$, welches sich von dem ZORNschen untersalpetrigsauren Silber nur durch gröfste Empfindlichkeit gegen Wärme und Licht unterscheidet *Moraht.*

Isolierung zweier vorhergesagter Hydrate der Salpetersäure, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Journ. chem. soc.* **68**, 436—443.)

Gefrierpunktsbestimmungen wässeriger Salpetersäurelösungen machten die Existenz von $HNO_3.3H_2O$ und $HNO_3.H_2O$ wahrscheinlich; ersteres wurde in Krystallen erhalten. *Moraht.*

Darstellung von Phosphorsäureanhydrid frei von niederen Oxyden des Phosphors, von W. A. SHENSTONE und C. R. BECK. (*Journ. chem. soc.* **68**, 475—478.)

Der Zweck wird durch langsames Überleiten von Phosphorsäureanhydrid-Dämpfen mit überschüssigem Sauerstoff über Platinschwamm erreicht. *Moraht.*

Beziehung zwischen dem Atomgewicht der in Betracht kommenden Metalle und der Gröfse der Krystallwinkel isomorpher Reihen; Studium der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monoklinen Reihe von Doppelsulfaten $R_2M(SO_4)_2$, $6H_2O$, von ALFRED E. TUTTON. (*Journ. chem. soc.* **68**, 337—423.)

Als Hauptresultat der ausgedehnten Untersuchung ergiebt sich, dafs die Krystallform obiger Doppelsulfate bei gleichem Alkalimetall im wesentlichen unabhängig von der Natur des zweiwertigen Metalles (Mg, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Cu, Mn) ist; ein Wechsel des Alkalimetalles bewirkt jedoch eine Veränderung der Winkel und des Habitus der Krystalle. Dieselbe steigt mit dem wachsenden Atomgewicht, besonders in Bezug auf die Axenwinkel. *Moraht.*

Über die Reindarstellung von Rubidiumsalzen, von W. MUTHMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1019—1020.)

Da geringe Beimengungen von K und Cs in Rubidiumsalzen spektroskopisch sehr schwer nachweisbar sind, empfiehlt es sich, 30 g des käuflichen Rubidiumchlorids in 250 ccm ganz konzentrierter Salzsäure zu lösen und mit 2½ g $SbCl_3$ in konzentrierter HCl zu versetzen. Der dadurch entstandene Niederschlag (1.4 g) enthält neben $RbSbCl_4$ alles Cs als $CsSbCl_4$. Aus dem Filtrat wird nach dem Eindampfen das Sb durch H_2S entfernt, das Salzgemisch mit konzentrierter HCl aufgenommen und mit überschüssigem Zinnchlorid versetzt. Während alles K als K_2SnCl_6 in Lösung bleibt, fällt das Rb fast quantitativ als Rb_2SnCl_6 aus, läfst sich mit konzentrierter HCl durch Dekantation auswaschen und absaugen. Nach dem Lösen in Wasser und Entfernen des Zinns durch H_2S hinterbleibt reines Chlorrubidium. *Moraht.*

Bemerkung über die Wechselwirkung zwischen Alkalihalogeniden und Blei- und Wismuthalogeniden, von ELEANOR FIELD. (*Journ. chem. soc.* **68**, 540—547.)

Beim Lösen von 30 g KJ (NH_4J) und 1 g PbJ_2 (oder $PbBr_2$, $PbCl_2$, $PbFl_2$) in 75 ccm H_2O entsteht stets ein Doppeljodid von der Formel $3PbJ_2.4KJ$ (NH_4J). Ist das Verhältnis 6 g KCl (NH_4Cl) : 1 g PbJ_2 : 50 ccm H_2O, so erhält man die

Verbindung PbJCl. Beim Lösen von 1 g KJ (NH_4J) und 5 g $PbCl_2$ ($PbBr_2$) in 250 ccm H_2O entstehen je nach der Menge des angewandten und durch Umsetzung entstandenen Bleihalogenids wechselnde Verbindungen von der Zusammensetzung $PbJ_2.3PbCl_2$, $PbJ_2.2PbBr_2$ u. a. Beim Lösen von $BiCl_3$ in KBr entsteht das Salz $BiBrCl_4K_2$, beim Lösen von $BiBr_3$ in KCl die Verbindung $BiClBr_4K_2$. — $BiCl_3$ und NH_4Br, sowie $BiBr_3$ und NH_4Cl geben das gleiche Salz $BiBr_3Cl_2(NH_4)_2$. Übrigens stimmen alle analytischen Daten recht mangelhaft mit den berechneten Werten überein. *Moraht.*

Saures Calciumsulfat, von H. ENDEMANN. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* 7, 181—184.)

Verfasser kommt zu dem Schlusse, dafs obiges Salz in verdünnten Lösungen existenzfähig ist. *Moraht.*

Über die Fluoride der Erden, von C. POULENC. (*Compt. rend.* **116**, 987—989.)

Die Darstellung der wasserfreien, krystallisierten Fluoride der Erden: $CaFl_2$, $SrFl_2$ und $BaFl_2$ gelang 1. durch Einwirkung eines Gemisches von saurem Fluorkalium und Chlorkalium auf die amorphen Fluoride, 2. durch Einwirkung von saurem Fluorkalium auf die Chloride der Erden. *Rich. Jos. Meyer.*

Über einige dreifache Legierungen. Teil VII: Legierungen, die Zink zusammen mit Blei (oder Wismut) und Cadmium (oder Antimon) enthalten, von C. R. ALDER WRIGHT. (*Proc. Roy. Soc.* **52**, 530—543.)

Verfasser schliefst aus zahlreichen Versuchen, in denen je drei obiger Metalle in wechselnden Mengen zusammengeschmolzen wurden, auf die Existenz einer Reihe von konstanten Verbindungen, bestehend aus je zwei der oben genannten Metalle. *Moraht.*

Bestimmung der spezifischen Wärme des Bors, von H. MOISSAN und H. GAUTIER. (*Compt. rend.* **116**, 924—928.)

Die spezifische Wärme von reinem, amorphem Bor wurde zwischen 0° und 100° zu 0.3066 gefunden; die Atomwärme ist demnach 3.3. Dieselbe wächst auch nach GAUTIER und MOISSAN mit steigender Temperatur und würde nach diesen Autoren bei etwa 400° normal = 6.4 sein. Versuche in dieser Richtung wurden nicht unternommen. *Rich. Jos. Meyer.*

Bemerkungen über die spezifische Wärme des Kohlenstoffs, von DAUBRÉE. (*Compt. rend.* **116**, 1051—1052.)

DAUBRÉE berichtet über Versuche von EUCHÈNE und BIJU-DUVAL, welche gezeigt haben, dafs die spezifische Wärme des Graphit von 250° bis 1000° absolut proportional mit der Temperatur wächst und dafs le coefficient d'acroissement bedeutend gröfser ist, als aus den Untersuchungen von WEBER hervorgeht. Die spezifische Atomwärme wird durch die Formeln

$$c = 3.54 + 0.00246\ t\ (\text{von } 250^\circ\text{—}1000^\circ) \text{ und } c = 1.92 + 0.0077\ t\ (\text{von } 0^\circ\text{—}250^\circ)$$

ausgedrückt. *Rich. Jos. Meyer.*

Bildung des Diamanten durch Krystallisation von Kohlenstoffsilber, von K. CHRUSTSCHOFF. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 105.)

Verfasser stellte durch Erhitzen von kuminsaurem Silberoxyd das Kohlenstoffsilber Ag_2C dar und bemerkt, dafs das Silber bei seiner Siedetemperatur 6% Kohlenstoff auflöst. Dasselbe wurde dann oberflächlich abgekühlt und es krystallisierte nach dem vollständigen langsamen Abkühlen unter starkem Druck der Kohlenstoff teilweise als Diamant aus. *Brauner.*

Über einige Kohlenstoff- und Siliciummetalle, sowie eine neue, allgemein anwendbare Methode zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen, von PAUL RUCKTÄSCHEL. (Inaugural-Dissertation, Dresden 1893.)

Die Methode besteht darin, daſs das abgewogene Metall mit $1^1/_2$facher Menge Königswasser, die aus der Reaktionsgleichung bei Reduktion der Salpetersäure nur zu N_2O_3 berechnet ist (z. B. $Pt + 6HCl + 2HNO_3 = H_2PtCl_6 + 3H_2O + N_2O_3$), im zugeschmolzenen Rohr $^1/_2$ Stunde lang auf 130° erhitzt wird; der Kohlenstoff bleibt teilweise ungelöst und ist zum Teil im gebildeten Gasquantum vorhanden, in dem er sich bestimmen läſst. Die kohlenstoffreichsten Legierungen wurden in Kohlentiegeln bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens in sauerstofffreier Atmosphäre dargestellt. Die Hauptresultate sind: 1. Die untersuchten Metalle gruppieren sich nach ihren nunmehr höchst bekannten Kohlenstoffgehalten wie folgt: Ag 0.04% (?) (vergleiche hierzu das vorige Referat), Cu 0.03% (?), Au 0.3%, Pt 1.20%, Cr 2.23%, Wo 3.30%, Mn 4.47%, Fe 5.8%, Ni 6.25%, Co 8.45%. 2. Keine Neigung zur Kohlenstoffaufnahme zeigen Mg, Al, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi. 3. Die in den Lehrbüchern angegebenen Kohlenstoffverbindungen existieren nicht. 4. Es existieren Siliciumlegierungen von Co und Ni, und zwar wurden solche dargestellt mit Siliciumgehalten bis je 20%. 5. Sind in einem Metalle Si und C gleichzeitig gelöst, so ist um so weniger C vorhanden, je mehr Si anwesend ist. Über eine Reihe interessanter Einzelheiten vergl. das Original.

Moraht.

Über das Verhalten von Kohle gegen die Halogene, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff, von W. G. MIXTER. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **45,** 363—379.) *Moraht.*

Über die Verflüchtigung von Kieselsäure und von Zirkon und über die Reduktion dieser Verbindungen durch Kohlenstoff, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **116**, 1222—1224.)

Zirkon, sowohl wie Bergkrystalle wurden im elektrischen Ofen durch einen Strom von 360 Amp. und 70 Volt innerhalb 7 bis 8 Minuten zum Schmelzen und Sieden gebracht. Es entwichen reichliche Mengen von Dämpfen, die beim Kondensieren wiederum Zirkon, bezw. Kieselsäure absetzten. Wurde Zirkon mit einem Überschuſs von Kohle geschmolzen, so wurde eine metallische, krystallinische Kohlenstoffverbindung mit einem Gehalt von 4—5% C. erhalten, die beim weiteren Schmelzen mit Zirkon reines Zirkonium ergab. Bergkrystall ergab mit überschüssiger Kohle geschmolzen sofort reines Silicium. *Rosenheim.*

Beobachtungen über die Verflüchtigung von Kieselsäure anläſslich der MOISSANschen Mitteilung, von P. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* **116**, 1230.)

Kurze Bemerkung über einige früher gemachte Beobachtungen des Verfassers und COLSONS über die Gewichtsabnahme der Kieselsäure beim Erhitzen in Gegenwart von Kohle im Windofen und über das Entstehen einer Siliciumplatinlegierung unter denselben Verhältnissen. Diese Erscheinungen finden nun durch die Versuche MOISSANS ihre volle Erklärung. Vergl. auch C. CRAMER „Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure", *diese Zeitschr.* **2.** 268, Ref. *Rosenheim.*

Über das spezifische Gewicht des Titans, von K. B. HOFMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1025—1026.)

Verfasser fand bei zwei Bestimmungen die Werte 3.4973 und 3.5888, im Mittel 3.5430, hält aber den höheren Wert für den richtigeren. *Moraht.*

Ein kleines Laboratoriums-Luftthermometer, von LOTHAR MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1047—1051.)

Einige Schmelzpunktsbestimmungen, von EMIL HAASE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1052—1054.)

Die Bestimmungen wurden mit einem neuen Luftthermometer von LOTHAR MEYER ausgeführt. Von anorganischen Verbindungen wurden untersucht: $TiCl_4$ (—25.0) und $AsCl_3$ (—16.0); unter —75° liegt wahrscheinlich der Schmelzpunkt von $COCl_2$, $SiCl_4$ und S_2Cl_2. *Moraht.*

Über die Dartsellung von Zirkonium und Thorium, von L. TROOST. (*Compt. rend.* **116**, 1227—1230.)

Verfasser setzt in einer Kohlenkapelle eine Mischung von Zirkonerde und Zuckerkohle in einer Kohlensäureatmosphäre einem elektrischen Strome von 30—35 Amp. und 70 Volt aus und erhält ein Zirkoniumkarbid, das fast der Formel ZrC_2 entspricht. Der Kohlenstoffgehalt läfst sich jedoch leicht verringern. Die kohlenstoffarmen Verbindungen sind sehr beständig und oxydieren sich selbst in der Rotglut nur oberflächlich, die kohlenstoffreichen brennen hell beim Erwärmen. — Auf demselben Wege wurden die entsprechenden Thoriumverbindungen erhalten. Die kohlenstoffarmen Legierungen wurden durch Wasser — zum Unterschied von Zirkonium — unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen oxydiert. Auch in der Wärme oxydieren sich die Thoriumverbindungen leichter als die Zirkoniumlegierungen. *Rosenheim.*

Die graue Modifikation des Zinns, von H. HÖVELER. (*Chem.-Zt.* **16**, 1339.)

Verfasser beobachtete die Bildung des grauen Zinns, als er eine Legierung von 50% Sn, 1% Sb, 4% Cu und 27% Pb mit 20% Al in einem Graphittiegel zusammenschmolz. Die Masse zerfiel zu einem schwarzgrauen Pulver mit den von HJELT für graues Zinn angegebenen Eigenschaften. *Hofmann.*

Über das von H. HÖVELER beobachtete Zerfallen einer Weifsgufsaluminiumlegierung, von E. HJELT. (*Chem.-Zt.* **16**, 1835—1836.)

Das Zerfallen einer aus Al und Sn, Sb, Cu und Pb dargestellten Legierung hatte H. HÖVELER auf die Bildung von grauem Zinn zurückgeführt. Verfasser verwirft diese Auffassung; die zerfallene Legierung enthielt neben Al auch oxydiertes Al und Sn. *Hofmann.*

Schmelztemperatur des Zinns, von P. BOGODAROW. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 7.)

Das Zinn wurde nach BARFOED gereinigt (durch zweimalige Überführung in SnO_2 und Reduktion durch Kohle). Die direkte Bestimmung ergab für die Schmelztemperatur 231.14° (Differenz +0.07° und —0.08°), für die Erstarrungstemperatur 231.17° (Differenz +0.05° und —0.01°). Die manometrische Methode (vergl. *diese Zeitschr.* **1**, 469. Ref.) ergab 231.25° (±0.1°). Das reinste englische, nur Spuren von Fe, As und P haltende Zinn ergab die Schmelztemperatur von 230.93° (± 0.07°) und die Erstarrungstemperatur 230.97° (± 0.05°). *Brauner.*

Darstellung einiger unschmelzbarer Metalle, des Wolframs, Molybdäns und Vanadins im elektrischen Ofen, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **116**, 1225—1227.)

Wolframsäure wurde im elektrischen Ofen durch einen Strom von 350 Amp. und 70 Volt bei Gegenwart von Kohle innerhalb 10 Minuten zu Metall reduziert. Wurde ein Überschufs von Kohle angewendet, so wurden zunächst leichter schmelzbare Legierungen, die 0.64—6.33% C. enthielten, gewonnen. Durch

weiteres Schmelzen mit Wolframsäure wurde dann hieraus das reine Metall (spez. Gew. 18.7) dargestellt. Durch einen Strom von 1000 Amp. und 70 Volt wurden noch kohlenstoffreichere Verbindungen (17—18% C.) erhalten. — Molybdänsaures Ammon ergab beim Rösten ein graues pulveriges Oxyd. Dieses wurde unter Beimengung von Kohle einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt ausgesetzt. Es resultierte nach 7 bis 8 Minuten eine schmelzbare, sehr harte Kohlenstoffverbindung, die ca. 10% C. enthielt und ein spez. Gew. von 8.6 hatte. — Braunes Vanadinoxyd (aus vanadinsaurem Ammon erhalten) wurde von einem Strom von 350 Amp. nur ganz oberflächlich angegriffen. Erst wenn das Gemenge der Säure und Kohle einem Strom von 1000 Amp. und 70 Volt ausgesetzt wurde, konnte eine schmelzbare Kohlenstofflegierung, die 17—25% C. enthielt und ein spez. Gew. von 5.3 zeigte, erhalten werden.

Aus den Versuchen des Verfassers folgt für die Schmelzbarkeit der streng flüssigen Metalle, dafs Chrom schwerer schmelzbar als Platin ist, dann folgen in aufsteigender Reihe Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin. *Rosenheim.*

Untersuchungen über das Selen, von W. Muthmann und J. Schäfer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1008—1016.)

Während die Darstellung von Alkaliselenchloriden der allgemeinen Formel M_2SeHa_6 nicht gelang, erhielten Verfasser aus Lösungen von $SeBr_4$ in HBr durch Zusatz von KBr und NH_4Br die Salze K_2SeBr_6 und $(NH_4)_2SeBr_6$ in dunkelroten regulären Oktaedern. Aus dem gleichartigen Verhalten derselben mit den entsprechenden Tellursalzen, namentlich aus der Zersetzlichkeit durch Wasser, schliefsen sie auf die Zugehörigkeit des Tellurs zum Selen und nicht zur Platingruppe, wie bisweilen angenommen ward. Ferner gelang die Darstellung der Salze $KCl.2SeO_2.2H_2O$, $NH_4Cl.2SeO_2.2H_2O$, $RbCl.2SeO_2.2H_2O$, $KBr.2SeO_2.2H_2O$ und $NH_4Br.2SeO_2.2H_2O$, welche Verfasser für Alkalisalze eines Monochlorides, bezw. -bromides der pyroselenigen Säure $H_2Se_2O_5$ halten. Auf Grund der glatten Umsetzung von seleniger Säure mit Jodkalium in salzsaurer Lösung in J, Se und H_2O läfst sich diese mit Thiosulfat titrimetrisch ermitteln, wobei wegen der störenden Färbung des ausgeschiedenen Selens einige Übung und Aufmerksamkeit erforderlich ist. *Moraht.*

Eine bequeme Methode zur Darstellung von Baryumpermanganat, von W. Muthmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1016—1018.)

Nachdem die bisher empfohlenen Methoden (Rousseau und Bruneau, *Compt. rend.* **98**, 229; Schafarik, *Wiener akad. Ber.* (1863) **2**, 256; Böttger, *Journ. prakt. Chem.* **90**, 156) sich als unvollkommen erwiesen hatten, empfiehlt Verfasser folgendes Verfahren: Man löse 100 g Kaliumpermanganat und 140 g Baryumnitrat in 1½ l siedenden Wassers und trägt in die Lösung je 20 g Barythydrat portionenweise ein. Nunmehr wird erwärmt, bis die Sauerstoffentwickelung beendet ist, abermals 20 g Barythydrat zugefügt, erwärmt u. s. f., bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Das gebildete Baryummanganat wird durch Dekantation gewaschen, abgesaugt, ausgewaschen, in 1 l Wasser suspendiert und durch 10stündiges Einleiten von Kohlensäure und überhitzten Wasserdampf zersetzt. Nach dem Filtrieren enthielt die reine Baryumpermanganatlösung keine Spur von Kalium; die Ausbeute betrug 65—80 g aus 100 g $KMnO_4$. Aus der Lösung liefsen sich leicht gewinnen: Cäsiumpermanganat, wenig löslich, isomorph $KMnO_4$, bildet sehr verzerrte Krystalle; Rubidiumpermanganat, jenen Salzen ähnlich, in Bezug auf Löslichkeit zwischen beiden stehend; Ammonpermanganat, beim Kochen

zersetzlich: $NH_4MnO_4 = MnO_2 + N + 2H_2O$, in trockenem Zustand unter Ozonbildung heftig explosiv. *Moraht.*

Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganats beim Erhitzen, von A. POTILITZIN und A. LEWTSCHENKO. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 6.)

Es wurde bisher nur die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 220° ermittelt, das Studium der Zersetzungsprodukte wurde aber noch nicht beendet. Die Zersetzung des $KMnO_4$ beginnt bei 150°, geht aber langsam vor sich. Bei 220° sind die Zersetzungen in der Anfangsperiode unbedeutend, wachsen aber beständig bis zur bestimmten Grenze und nehmen von da an rasch ab. Diese Verzögerung in der Zersetzung tritt ein, sobald das Salz 10% Sauerstoff verloren hatte, und dies entspricht der Gleichung: $2KMnO_4 = K_2Mn_2O_6 + O_2$. Letztere Verbindung zersetzt sich selbst bei 240° sehr langsam und scheint der Grenze $K_2Mn_2O_5$ zuzustreben. *Brauner.*

Über das Chloroborat des Eisens und eine Methode, Chloroborate isomorph dem Boracit darzustellen, von G. ROUSSEAU und H. ALLAIRE. (*Compt. rend.* **116**, 1195—1197.)

Durch Überleiten von Eisenchloriddämpfen über Eisendraht und Calciumborat im Kohlensäurestrom bei ca. 330° erhalten Verfasser eine in Würfel krystallisierende Verbindung $6FeO, 8B_2O_3, FeCl_2$, ein Boracit, in welchem Magnesium durch Eisen vertreten ist. Durch Einwirkung von Chlorzink- und Chlorcadmiumdämpfen wurden die entsprechenden Zink- und Cadmiumverbindungen erhalten. *Rosenheim.*

Zur Kenntnis des gelben Blutlaugensalzes und über den Nachweis von Blausäure neben Ferrocyaniden, von W. AUTENRIETH. (*Arch. der Pharm.* **231**, 99—109.)

Interessant ist der Nachweis, daſs selbst sehr schwache Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Phenole und Acetessigester auf gelbes Blutlaugensalz einwirken unter Freiwerden von HCN und Bildung von $K_2Fe[FeCy_6]$ und zwar bei Temperaturen, unterhalb der Siedetemperatur des Wassers *Hofmann.*

Über das Vorkommen von Palladium im goldhaltigen Sande bei Batum, von TH. WILLM. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 105.) *Brauner.*

Über eine neue Form des metallischen Goldes, von TH. WILLM. (*Protokoll der russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 106.) *Brauner.*

Grenzen der Genauigkeit, die bei Untersuchung von Münzgoldproben zu erreichen ist, von T. K. ROSE. (*Journ. chem. soc.* **63**, 700—713.)

Der gewöhnliche Verlust durch Verflüchtigung bei Untersuchung einer Durchschnittsgoldprobe von annähernd 916 Promille Goldgehalt ist wahrscheinlich geringer als 0.1, aber nicht geringer als 0.05 Promille. *Moraht.*

Die Verflüchtigung metallischen Goldes, von T. K. ROSE. (*Journ. chem. soc.* **63**, 714—724.)

Aus Legierungen mit Gold lassen sich andere Metalle (Zn, Cd, Te, sowie wahrscheinlich Sb und Bi) nicht durch Destillation bei Temperaturen vertreiben, bei denen die Metalle allein destillieren, sondern nur bei weit höheren; Sb bleibt auch bei den höchsten Wärmegraden zurück. Die verflüchtigte Goldmenge hängt teilweise von der Flüchtigkeit des legierten Metalls ab; sie wächst bei Gegenwart jeder Verunreinigung, auch durch nichtflüchtige Metalle wie Platin. Solche Verunreinigungen, welche die Oberflächenspannung des äuſseren Häutchens an einer

Kugel von flüssigem Gold vermindern, scheinen den Dampfdruck des Metalls zu steigern. Ein Strom von Luft oder Leuchtgas, der zur Oberflächentrübung des geschmolzenen Metalls nicht genügt, scheint die Verflüchtigung nicht zu steigern, während starke Ströme dieselbe sehr beschleunigen. *Moraht.*

Die Auflösung von Gold in einer Lösung von Cyankalium, von R. L. Maclaurin. (*Journ. chem. soc.* **68**, 724—738.)

Aus der ausgedehnten Untersuchung folgen die Schlüsse, daſs Sauerstoff zur Lösung von Gold in Cyankalium nötig ist, und daſs es sich mit dem Kalium des Cyankaliums in dem nach der Elsnerschen Gleichung erforderlichen Verhältnis verbindet: $4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O = 4AuCN.KCN + 4KOH$; ferner, daſs der Grad der Auflösung von Gold in Cyankaliumlösungen von verdünnten bis zu konzentrierten Lösungen ein Maximum durchschreitet, und daſs dieser auffällige Wechsel sich durch die Thatsache erklären läſst, daſs die Löslichkeit des Sauerstoffs in Cyanidlösungen mit der Konzentration sinkt.

Moraht.

Analytische und angewandte Chemie.

Beitrag zur Stickstoffbestimmung in Nitraten nach der Schmittschen Methode, von K. Wedemeyer. (*Arch. der Pharm.* **231**, 372—376.)

Die Resultate des Verfassers bestätigen die Brauchbarkeit der Schmittschen Methode, welche auf der Reduktion der Nitrate mit Eisessig, Zink und Eisenpulver beruht (*Chem.-Zt.* 1890, 14). *Hofmann.*

Nachweis der Blausäure, von M. Soura Lopes. (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 27, 550—553.) *Hofmann.*

Der Einfluſs von freier Salpetersäure und Königswasser auf die Fällung von Baryum als Sulfat, von Philip E. Browning. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **45**, 399—404.)

Zahlreiche Versuche ergaben, daſs die Gegenwart von 10 Volumprozenten der Untersuchungsflüssigkeit von freier Salpetersäure oder Königswasser bei der Bestimmung von Baryum als Sulfat nicht nur nicht schädlich, sondern sogar zu empfehlen ist. *Moraht.*

Bestimmung von Sulfocyanwasserstoff-, Cyanwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure, von P. L. Jumeau. (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 346—351.)

Sulfocyanwasserstoffsäure wird in saurer Lösung mit Permanganat titriert; es entsteht dabei Cyanwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Wird in salzsaurer Lösung gearbeitet, so kann zur Kontrolle die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und gewogen werden. Die Bestimmung aller drei Säuren nebeneinander wird folgendermaſsen ausgeführt: 1. Die drei Säuren werden zusammen als Silbersalze ausgefällt und gewogen. 2. Sulfocyanwasserstoffsäure wird wie oben angegeben bestimmt. 3. In ca. 1 g der gefällten Silbersalze wird nach einem etwas modifizierten Kjeldahl-Verfahren, das auch für Cyanverbindungen genaue Resultate ergeben soll, der Gesamtstickstoff bestimmt. Hieraus und aus No. 2 läſst sich leicht die Cyanwasserstoffsäure berechnen. 4. Der Salzsäuregehalt ergiebt sich aus der Differenz von No. 2 und 3 von No. 1. Soll Chlor direkt bestimmt werden, so wird die Sulfocyanwasserstoffsäure in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat oxydiert, durch Kochen der sauren Lösung Cyanwasserstoff ausgetrieben und dann die Salzsäure mit Silbernitrat gefällt. *Rosenheim.*

Absorptionskolben zu Schwefelbestimmungen, von J. KENNETH MACKENZIE. (*Journ. Anal and Appl. Chem.* 7, 134.)

Vergl. die Figur im Original. *Moraht.*

Neue Verfahren und Apparate für die Konzentration der Schwefelsäure, von GERBER. (*Mon. scient.* [4] 7 [1893], 366—369.)

Über die Konzentration der Schwefelsäure, von A. und P. BUISINE. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 277—288.)

Studie über das Cadmium-Chlorammoniumelement, von A. DITTE. (*Compt. rend.* 116, 1128—1131.)

Beiträge zum Studium des LECLANCHE-Elementes, von A. DITTE. (*Compt. rend.* 116, 984—986.)

Über die Verringerung des Ausdehnungskoëffizienten des Glases von L. C. BAUDIN. Compt. rend. 116, 971—974.)

Einfluſs der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften und die Struktur des Messing, von G. CHARPY. (*Compt. rend.* 116, 1131—1133. *Rich. Jos. Meyer.*

Das Probieren von Zinnstein, von T. MOORE. (*Chem. News.* 67 [1893], 267—268.)

Verfasser prüft die verschiedenen Untersuchungsmethoden für Zinnstein und empfiehlt, das Erz mit Zinkstaub im Muffelofen zu glühen. Das Reaktionsprodukt, etwas Zinkoxyd und ein Zinnregulus, wird in Salzsäure gelöst, von der ungelösten Kieselsäure etc. abfiltriert und nun durch Zusatz titrierter Eisenchloridlösung und Bestimmung des überschüssigen Eisenchlorids der Gehalt an Zinnchlorür ermittelt. *Rosenheim.*

Weitere Untersuchungen betreffend die Metallurgie des Wismuts, von EDWARD MATTHEY. (*Proc. Roy. Soc.* 52, 467—472.)

Trennung des Bi vom As: Wird As-haltiges Bi unter Umrühren über den Schmelzpunkt des letzteren hinaus bei Luftzutritt erhitzt, so verflüchtigt sich das As quantitativ als As_2O_3, ohne daſs Bi fortgeht: darauf begründet Verfasser eine bequeme technische Methode der quantitativen Trennung beider Metalle.

Trennung des Bi vom Sb: Beim Schmelzen von Sb-haltigem Bi an der Luft scheidet sich bei 350° auf dem geschmolzenen Metall eine ölige Schicht ab, bestehend aus Bi-haltigem (10%) Sb_2O_3, die mechanisch entfernt werden kann: bei 458° ist die Abscheidung quantitativ, und es hinterbleibt reines Wismut. *Moraht.*

Analyse von unreinem Bleiglanz und neues Verfahren zur Bestimmung von Kupfer und Zink, von F. JEAN. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 253—256.)

Bestimmung des Mangans in seinen Erzen und Legierungen, von F. JEAN. (*Bull. soc. chim.* [3] 9 [1893], 248—252.)

Verfasser bespricht die neueren technischen Methoden der Manganbestimmung. Einfacher als dies Verfahren von PATTINSON ist folgender Weg: 2—4 g des feingepulverten Erzes werden in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen, die Kieselsäure abfiltriert und das Filtrat mit Natriumcarbonat gefällt. Der Niederschlag wird mit Salpetersäure (1,2) und Kaliumchlorat behandelt und das abgeschiedene Mangansuperoxyd gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt. Die salpetersaure Lösung enthält die anderen Basen.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl, von A. Carnot. *(Bull. soc. chim.* [3] **9**, 340—343.)

Vergl. *diese Zeitschr.* **3**, 480. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung von Phosphor in Ackererden, von A. Carnot. (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 343—346.) *Rosenheim.*

Über die Lage der Phosphat- und Superphosphat-Industrie, von L. Lindet. (*Bull. soc. chim.* [3] **9** [1893], 318—828.) *Rich. Jos. Meyer.*

Mineralogie und Krystallographie.

Über Phosphate animalischen Ursprungs im Gestein und über einen Typus von Phosphoriten, von A. Gautier. (*Compt. rend.* **116**, 928—933.) *Rich. Jos. Meyer.*

Über einen neuen Phosphorit-Typus, von A. Gautier. (*Compt. rend.* **116**, 1022—1028.)

Die natürlichen Phosphate animalischen Ursprungs, welche Verfasser in der Minervagrotte gefunden hat, unterscheiden sich von den bisher bekannten Phosphaten insofern, als sich in ihnen vorwiegend Aluminiumphosphat (bis 30%) vorfindet; dasselbe läfst sich mit verdünnter Alkalilauge schon in der Kälte ausziehen und scheint an den phosphorsauren Kalk nur sehr locker gebunden zu sein. Aufserdem wurde das Vorkommen von krystallisiertem Thonerdehydrat und krystallisiertem Calciumbiphosphat konstatiert. *Rich. Jos. Meyer.*

Über einige natürliche seltene oder neue Phosphate: Brushit, Minervit, von A. Gautier. (*Compt. rend.* **116**, 1171—1175.)

Verfasser entdeckte in der Minervagrotte das bisher nur auf den Guanoinseln Avas und Sombrero aufgefundene Phosphat: Brushit, $CaHPO_4.2H_2O$. In der äufseren Form stimmte das Mineral jedoch mit dem Metabrushit $(CaHPO_4)_2.3H_2O$ überein. Ferner wurde ein neues Thonerdephosphat $Al_2O_3.P_2O_5.7H_2O$, in der Zusammensetzung dem Gibbsite $Al_2O_3.P_2O_5.8H_2O$ sehr ähnlich, aufgefunden. Verfasser schlägt den Namen Minervit vor. (Vergl. vorig. Referat.) *Rosenheim.*

Krystallisierte Schlacken von Raibl, von P. P. Heberdey. (*Zeitschr. Kryst.* **21**, 56—73.) *Hofmann.*

Daten zur genaueren Kenntnis einiger Mineralien der Pyroxengruppe, von A. Schmidt. (*Zeitschr. Kryst.* **21**, 1—55.)

Untersucht wurden acht verschiedene Varietäten von Diopsid. Als allgemeines Gesetz ergiebt sich, dafs die optischen Eigenschaften sich mit dem Eisengehalt in dem von Tschermak zuerst angegebenen Sinne ändern, während die geometrischen Elemente vom Eisengehalt wenig abhängen. *Hofmann.*

Über ein Mineral der Nosean-Hauyngruppe im Elaolithsyenit von Montreal, von A. Ossan. (*Jahrb. Min.* [1892] I, 222—227.) *Hofmann.*

Mineralien von York Haven, York Co., Pa., von C. H. Ehrenfeld. (*Journ. Anal. and Appl. Chem.* **7**, 4—5.)

Beschreibung und Analyse der dort vorkommenden Mineralien Stilbit, Chabazit, Augit und Sphalerit. *Moraht.*

Über den Phenazit von Saint-Christophe in Oisans, von Des Cloiseaux und A. Lacroix. (*Compt. rend.* **116**, 1231—1232.)

Verfasser stellen fest, dafs ein 1837 von Levy und 1847 von Marignac als

farbloser Turmalin beschriebenes Mineral, das später MILLER und dann SELIGMANN für Phenazit erklärten, wirklich das letztere sei. *Rosenheim.*

Mineralogische Bemerkungen, von SAMUEL L. PENFIELD. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **45**, 396—399.)

Die Analyse des Zunyits aus Red Mountain, Ouray Co., Colorado, bestätigte die von GROTH für dieses durch HILLEBRAND entdeckte Mineral aufgestellte Formel $[Al(Cl, Fl, OH)_2]_6Al_2Si_3O_{12}$. Der Xenotim von Cheyenne Mountain, El Paso Co., Colorado, besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung des normalen Phosphats $(Yt, Er)_2O_3.P_2O_5$. *Moraht.*

Über Cookeit von Paris und Hebron, Maine, von SAMUEL L. PENFIELD. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **45**, 393—396.)

Das Mineral hat nahezu die Zusammensetzung $Li[Al(OH)_2]_3Si_2O_6$, mit welcher Formel die Analyse noch besser übereinstimmt, wenn man die geringen gefundenen Mengen K_2O und Na_2O äquivalent durch Li_2O, Fe_2O_3 durch Al_2O_3 und Fl durch OH ersetzt. *Moraht.*

Über das Meteoreisen von Augustinowka (Rufsland), von ST. MEUNIER. (*Compt rend.* **116**, 1151—1153.) *Rich. Jos. Meyer.*

Über einen zu Makariwa bei Invercargill, Neu-Seeland, gefundenen Meteorstein, von G. H. F. ULRICH. (*Proc. Roy. Soc.* **52**, 504.)

Das spezifische Gewicht des Steines wechselte zwischen 3.31 und 3.54; die Analyse ergab annähernd:

Nickeleisen	1 %	Enstatit	39 %
Eisen- und Nickeloxyd	10 „	Olivin	44 „
Troilith	6 „		

Moraht.

Bemerkung über einige vulkanische Gesteine aus Goughs Island, South Atlantic, von L. V. PIRSSON. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **45**, 380—384.)

Über eine rosenfarbige, kalk- und thonerdehaltige Varietät des Talks, von WM. H. HOBBS. (*Amer. J. science (Sill.)* [3] **45**, 404—407.) *Moraht.*

Über die chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine, von F. LÖWINSON-LESSING. (*Jahrb. Min.* [1892] I, 274.)

Verfasser gliedert die Eruptivgesteine nach ihrem Gehalte an SiO_2, ohne das Alter zu berücksichtigen, und gelangt dabei zu denselben Gruppen, die auch ROSENBUSCH unterschieden hat. *Hofmann.*

Notiz über den pyrenäischen Granat, von E. JANNETTAZ. (*Bull. soc. franc. de Min.* **15**, 127—131.)

Nach den angeführten Analysen steht dieser Granat zwischen dem Melanit und dem Grossular. *Hofmann.*

Darstellung des Leucits, Kaliumkryoliths und Kaliumnephelins, von A. DUBOIN. (*Bull. soc. franc. de Min.* **15**, 191—193.)

Läfst man Kieselsäure oder Kaliumfluorsilikat auf Thonerde bei Gegenwart von Fluorkalium einwirken, so entsteht zunächst Leucit, dann bei längerem Schmelzen Kaliumnephelin. Neben dem Leucit entsteht auch Kaliumkryolith. *Hofmann.*

Über das Vorkommen und die Bildung von Glaubersalz in den Kalibergwerken von Kalusz, von R. ZALOZIECKI. (*Monatsh. f. Chem.* **13**, 504—509.)

Das Glaubersalz bildet sich hier durch doppelte Umsetzung des Magnesiumsulfats des Kainits mit dem Chlornatrium. *Hofmann.*

Darstellung von Titanaten, von L. BOURGEOIS. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 1893.)

Durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit den betreffenden Chloriden erhielt Verfasser diese Körper, welche mit den Oxyden R_2O_3 isomorph sind. Das Eisentitanat stimmt auch hinsichtlich seines Magnetismus mit dem natürlichen Titaneisen überein. *Hofmann.*

Bücherschau.

Theoretische Chemie, vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik, von Prof. Dr. WALTER NERNST. Mit 26 Holzschnitten, Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. Preis Mk. 13.—.

Der Verfasser äufsert in der Vorrede, er hätte Bedenken gehabt, neben den beiden bekannten OSTWALDschen Werken ein drittes über den gleichen Gegenstand zu schreiben. Das fertige Buch beweist, dafs diese Zweifel unbegründet waren.

Nachdem in der Einleitung die allgemeinen Prinzipien der Naturforschung kurz besprochen sind, behandelt der Verfasser in 4 Büchern die allgemeinen Eigenschaften der Materie, Atom und Molekül, die Umwandlungen der Materie und die der Energie.

Ohne sich in Einzelheiten zu verlieren, welche die Knappheit der Darstellung beeinträchtigen könnten, giebt der Verfasser den theoretischen Deduktionen doch auch ausreichende experimentelle Belege bei. Die Kürze und Klarheit der Darstellung im Verein mit der übersichtlichen Anordnung machen das Buch sehr geeignet für den, der sich etwas eingehender in das Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie erst einführen lassen will; die Reichhaltigkeit des Gebotenen und die überall beigegebenen Litteraturnachweise lassen es auch dem Vorgeschritteneren ungemein wertvoll erscheinen. *Johannes Thiele.*

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie, von G. KRÜSS. XII. u. 96 Seiten, mit 35 Abbildungen im Text. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Verlag von Leopold Voss. Preis *M.* 3.50.

Über Inhalt und Vorzüge dieses Buches referierte ich bereits in Bd. II, S. 112, dieser Zeitschrift. In der vorliegenden zweiten Auflage desselben ist ein Kapitel über Leitfähigkeit von Elektrolyten neu aufgenommen, das Kapitel über Polarisationsanalyse vervollständigt und in letzterem Kapitel, in Bezug auf Handhabung der Methoden, eine Anzahl von Handgriffen durch praktischere ersetzt worden. Der Umfang des Buches ist trotz Vermehrung des Stoffes verringert, was vorzugsweise durch Zusammendrängen des Textes des spektralanalytischen Teiles erzielt wurde, ohne hierbei die Anzahl der Versuche zu vermindern. Es sind somit sämtliche Abschnitte in knapper und aufserordentlich klarer Weise abgefafst. Das Erscheinen einer zweiten Auflage des Buches innerhalb Jahresfrist beweist am besten, wie notwendig ein derartiges Fachwerk war, und wie sehr der Herr Verfasser es verstanden hat, diese speziellen Methoden der Analyse für die Bedürfnisse der Chemiker zusammenzufassen.

Aachen, 13. Juli 1893. *A. Clafsen.*

Nach vor kurzem erhaltenen Mitteilungen, welche die Redaktion der Zeitschrift Herrn Dr. ORAZIO REBUFFAT aus Neapel verdankt, verschied am 5. April d. J.

Herr Professor Dr. FRANCESCO MAURO
zu Neapel.

FRANCESCO MAURO war im Jahre 1840 zu Calvello in Basilicata geboren. Nachdem derselbe seine Studien den Naturwissenschaften zugelenkt, promovierte er als Chemiker an der Universität Neapel; MAURO war in analytisch-chemischer und in mineralogischer Richtung ein Schüler von Professor ARCANGELO SCACCHI. Im Jahre 1876 erhielt der Verstorbene Anstellung am Istituto Chimico zu Rom, wo er bis 1882 als Assistent von Professor CANNIZZARO verblieb. Hierauf wurde MAURO zum aufserordentlichen Professor der angewandten Chemie an der R. Scuola per gl'Ingegneri zu Napoli ernannt und 1883 dort zum ordentlichen Professor befördert. Im Jahre 1890 wurde Professor MAURO Direktor jener Bildungsanstalten zu Neapel, seit 1889 war er bereits Mitglied der Accademia dei Lincei zu Rom. Seine wissenschaftlichen Arbeiten bewegten sich teils in rein analytisch-chemischer Richtung, teils auf anorganischem Gebiete.

So beschäftigte sich der Verstorbene eingehend mit den Untersuchungsmethoden zur Analyse der Trink- und Mineralwässer; von seinen anorganischen Arbeiten ist vor allem eine Reihe von Untersuchungen, welche unsere Kenntnis über die Chemie des Molybdäns beträchtlich erweiterten, hervorzuheben.

Seit Bestehen der Zeitschrift für anorganische Chemie hat Herr Professor FRANCESCO MAURO derselben sein lebhaftes Interesse und seine thatkräftige Unterstützung zu teil werden lassen; in dankbarer Erinnerung sind obige Zeilen dem Verstorbenen gewidmet. Zugleich ist diesem IV. Bande, welcher zuletzt den Namen MAUROS auf seinem Titel getragen, ein Bild des Verewigten beigefügt.

G. Krüfs.

Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

A.

C.

D.

E.

F.

F.

N.

O.

P.

T.

X.

Y.

Z.

Autorenregister.

Herausgegeben von C. Friedheim, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

F.

G.

I.

J.

N.

O.

P.

Y.

Z.

